

cu frecvența Larmor  $\nu_L = \frac{eH}{4\pi m_e c}$  (vezi (2.70)), ele au frecvența inițială  $\nu_0$ . Prin urmare, pentru o oscilație circulară al cărei sens de rotație coincide cu sensul precesiei se obține (față de un sistem de coordonate fix) frecvența  $\nu_0 + \nu_L$ , iar pentru o oscilație cu un sens de rotație opus se obține frecvența  $\nu_0 - \nu_L$ . Ca rezultat se obțin două frecvențe de oscilație deplasate față de frecvența inițială  $\nu_0$  cu

$$\pm \nu_L = \pm \frac{eH}{4\pi m_e c} \quad (14.23)$$

Oscilatorilor circulari din planul  $xy$  și avînd frecvențele  $\nu_0 \pm \nu_L$  le corespund din punct de vedere cuantic tranzițiile cu  $\Delta m = \pm 1$ : componentele  $\sigma$  ale tripletului Zeeman, polarizate circular.

Energiile cuantelor emise sau absorbite se obțin prin înmulțirea frecvențelor respective  $\nu_0$  și  $\nu_0 \pm \nu_L$  prin constanta  $h$ . Ținînd seama că

$$\frac{eh}{4\pi m_e c} = \mu_B \quad (\text{vezi (2.46)}), \text{ găsim pentru aceste nivele:}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{vibrație liniară} \\ \text{după axa } z \\ \\ \text{vibrații circulare} \\ \text{în planul } xy \end{array} \right\} \begin{array}{l} E_0 = h\nu_0, \\ \\ \left\{ \begin{array}{l} E_0 + \Delta E = h\nu_0 + \frac{ehH}{4\pi m_e c} = h\nu_0 + \mu_B H, \\ E_0 - \Delta E = h\nu_0 - \frac{ehH}{4\pi m_e c} = h\nu_0 - \mu_B H. \end{array} \right. \end{array} \quad (14.24)$$

Se obține astfel exact același tablou de despicare ca în baza relației (14.22) pentru  $g = 1$ . Cu această ocazie, polarizările sînt determinate de caracterul oscilațiilor oscilatorilor corespunzători, iar intensitățile sînt aceleași pentru oscilațiile în lungul axelor  $x$ ,  $y$  și  $z$ , ceea ce, în cazul unei observații transversale, dă intensitatea componentelor  $\pi$  egală cu suma intensităților componentelor  $\sigma$ , iar în cazul observării longitudinale intensitatea dublă a componentelor  $\sigma$  (vezi p. 450).

În felul acesta, cu ajutorul reprezentărilor clasice se explică perfect efectul Zeeman simplu cu despicarea normală  $\mu_B H$ .

Menționăm că avem o coincidență între frecvența tranziției dintre subnivelele vecine, la o despicare normală  $\frac{\Delta E}{h} = \frac{1}{h} \mu_B H$ , cu frecvența

$$\nu_L = \frac{\mu_B H}{h} \text{ a precesiei momentului magnetic orbital } \mu_l = -\mu_B l \text{ în jurul direcției cîmpului magnetic. Coincidența are loc și pentru alte despicări decît despicarea normală. Pentru un moment magnetic arbitrar } \mu = \gamma \hbar J = \frac{\gamma}{\gamma_l} \hbar J = -g \mu_B J, \text{ frecvența tranziției dintre subnivelele vecine într-un}$$

cîmp magnetic  $\frac{\Delta E}{h} = \frac{g \mu_B H}{h}$ , egală cu  $\frac{\gamma \mu_B H}{\gamma_l h} = -\frac{\gamma H}{2\pi}$  (ținînd seama de (2.46)), coincide cu frecvența  $\nu = \frac{\omega}{2\pi} = -\frac{\gamma H}{2\pi}$  a precesiei acestui mo-

ment, definită cu ajutorul formulei (2.59). Această coincidență este esențială la o tratare intuitivă a rezonanței magnetice (vezi mai jos § 14.6, p. 476).

Efectul Zeeman complex al liniilor spectrale care se obțin cu ocazia tranziției dintre două nivele cu valori diferite ale lui  $g$ , adică între nivele cărora le corespund momente magnetice diferite (și prin urmare, în conformitate cu reprezentările intuitive, diferite viteze unghiulare de precesie), nu poate, în principiu, fi explicat în cadrul teoriei clasice.

Toate cele expuse în paragraful de față s-au referit la efectul Zeeman corespunzător tranzițiilor de dipol. Pentru liniile spectrale ce se obțin cu ocazia tranzițiilor de dipol magnetic, regulile de selecție sînt aceleași ca pentru tranzițiile de dipol electric (vezi (4.157)) și tabloul despicării obținute este același. Singura deosebire constă în aceea că vectorii electrici și magnetici ai undei emise își schimbă locurile; în cazul unei observări transversale, aceasta conduce la faptul că planele de polarizare pentru componentele  $\pi$  și  $\sigma$  își schimbă locurile. În cazul liniilor spectrale care se obțin cu ocazia tranzițiilor de cvadripol, pentru  $m$  sînt valabile regulile de selecție (4.159), adică  $m$  poate varia nu numai cu 0 și  $\pm 1$ , ci și cu  $\pm 2$ . Tabloul despicării se complică; în același timp sînt mai complicate și proprietățile de polarizare ale componentelor. Un efect Zeeman de acest tip se observă pentru o serie de linii interzise, în particular pentru linia 5 577 Å în spectrul aurorelor polare, corespunzătoare tranziției de cvadripol  $^1S_0 - ^1D_2$  pentru O I (vezi p. 378).

### § 14.3. FACTORII $g$ ÎN CAZUL UNUI CÎMP SLAB

Așa cum am văzut, mărimea despicării Zeeman depinde de valoarea factorului  $g$ , iar diferența factorilor  $g$  pentru nivelele ce se combină determină distanța dintre componente în cazul despicării Zeeman a liniilor spectrale. Valoarea  $g$  pentru un nivel dat depinde în foarte mare măsură de tipul de cuplaj.

În cazul cel mai important al cuplajului normal, valoarea factorului  $g$  pentru un nivel cu o valoare dată a numerelor cuantice  $J$ ,  $S$ ,  $L$  se determină cu ajutorul binecunoscutei formule a lui Landé\* [17]:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (14.25)$$

Această formulă, în cazul particular al unui moment orbital pur ( $S = 0$ ,  $J = L$ ), dă  $g = 1$ , iar în cazul particular al unui moment de spin pur ( $L = 0$ ,  $J = S$ ) dă  $g = 2$ , în conformitate cu formulele fundamentale (14.3) și (14.4) care reprezintă un caz particular al formulei generale (14.8). În cazul general, cînd și  $L$  și  $S$  sînt diferiți de zero, formula (14.25) conduce la valori diferite ale lui  $g$ , care însă urmează anumite regularități bine determinate.

\* De unde și denumirea desîntîlnită de factor Landé pentru factorul  $g$ .

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

În cazul unor  $L$  și  $S$  dați, adică în cazul unui termen de multiplet, unor valori diferite ale lui  $J$  le corespund, de regulă, și valori diferite ale lui  $g$ .

În tabela 14.2 sînt date valorile factorului  $g$  pentru multiplicități cuprinse între 2 și 7 ( $S$  între  $1/2$  și  $3$ ) și pentru valori ale lui  $L$  cuprinse între 0 și 4 (adică pentru termeni  $S$ ,  $P$ ,  $D$ ,  $F$  și  $G$ ). Ca de obicei, valorile lui  $g$  sînt date pentru fiecare multiplicitate în parte. În tabelă, valorile lui  $g$  sînt date sub forma unor fracții ordinare și zecimale. Observăm că  $g$  ia atît valori între 1 și 2, cît și valori mai mici de 1 și chiar negative; de asemenea el ia valori mai mari de 2. Pentru  $L > S$ ,  $g$  crește o dată cu creșterea lui  $J$ , pentru  $L < S$  el scade cu creșterea lui  $J$ , iar pentru  $L = S$  (ceea ce este posibil în cazul unui  $J$  întreg) rămîne constant și egal cu  $3/2$ . În cazul unor  $L$  și  $S$  dați, pentru un  $J$  maxim posibil, totdeauna  $g > 1$ ; pentru un termen  $S$ , el este egal cu 2, iar după aceea, o dată cu creșterea lui  $L$ , scade, tinzînd, spre valoarea  $g = 1$ . În cazul unui  $J$  minim posibil și  $L > S$ , totdeauna  $g < 1$  și crește o dată cu creșterea lui  $L$ , tinzînd de asemenea spre valoarea  $g = 1$ , iar pentru  $L < S$  el este mai mare de 2 și crește o dată cu creșterea lui  $L$  (atingînd valoarea maximă pentru  $L = S - 1$  sau pentru  $L = S - 1/2$ ).

În cazul dubletelor, în particular pentru cazul unui singur electron, formula (14.25) capătă o formă foarte simplă. În acest caz,  $S = 1/2$ ,  $J = L - 1/2$  și avem

$$\left. \begin{aligned} \text{pentru } J = L + \frac{1}{2} \quad g &= \frac{L+1}{L+\frac{1}{2}} = \frac{J+\frac{1}{2}}{J}, \\ \text{pentru } J = L - \frac{1}{2} \quad g &= \frac{L}{L+\frac{1}{2}} = \frac{J+\frac{1}{2}}{J+1}. \end{aligned} \right\} \quad (14.26)$$

Menționăm că suma acestor valori este egală cu 2. Pentru termenul  $^2P$ , despicarea nivelului  $^2P_{3/2}$  este de două ori mai mare decît despicarea nivelului  $^2P_{1/2}$ , apoi diferența valorilor  $g$ , egală cu  $\frac{1}{L+\frac{1}{2}}$ , descrește cu creș-

terea lui  $L$ , tinzînd spre zero pentru  $L \rightarrow \infty$ .

Formula (14.25), corespunzătoare factorului  $g$ , se poate deduce din considerente intuitive cu privire la precesia momentelor magnetice. Momentul magnetic total  $\mu$  care se obține ca urmare a compunerii momentelor magnetice  $\mu_1$  și  $\mu_2$  (vezi (2.78)), unde  $\mu_1 = \gamma_1 \hbar \mathbf{J}_1$  și  $\mu_2 = \gamma_2 \hbar \mathbf{J}_2 = -g_2 \mu_B \mathbf{J}_2$  (vezi p. 452) efectuează o mișcare de precesie în jurul direcției momentului mecanic total  $\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2$ , dînd proiecția (vezi fig. 2.7 p. 71)

$$\begin{aligned} \mu_J &= \mu_1 \cos(\mathbf{J}_1, \mathbf{J}) + \mu_2 \cos(\mathbf{J}_2, \mathbf{J}) = \\ &= -g_1 \mu_B J_1 \cos(\mathbf{J}_1, \mathbf{J}) - g_2 \mu_B J_2 \cos(\mathbf{J}_2, \mathbf{J}). \end{aligned} \quad (14.27)$$

În conformitate cu relațiile  $\mathbf{J}_2^2 = (\mathbf{J} - \mathbf{J}_1)^2$  și  $\mathbf{J}_1^2 = (\mathbf{J} - \mathbf{J}_2)^2$  avem

$$\cos(\mathbf{J}_1, \mathbf{J}) = \frac{\mathbf{J}^2 + \mathbf{J}_1^2 - \mathbf{J}_2^2}{2 J_1 J}, \quad \cos(\mathbf{J}_2, \mathbf{J}) = \frac{\mathbf{J}^2 + \mathbf{J}_2^2 - \mathbf{J}_1^2}{2 J_2 J}. \quad (14.28)$$

Introducînd (14.28) în (14.27), avem

$$\begin{aligned} \mu_J &= -\mu_B \left[ g_1 \frac{\mathbf{J}^2 + \mathbf{J}_1^2 - \mathbf{J}_2^2}{2 J} + g_2 \frac{\mathbf{J}^2 + \mathbf{J}_2^2 - \mathbf{J}_1^2}{2 J} \right] = \\ &= -\mu_B J \left[ g_1 \frac{\mathbf{J}^2 + \mathbf{J}_1^2 - \mathbf{J}_2^2}{2 \mathbf{J}^2} + g_2 \frac{\mathbf{J}^2 + \mathbf{J}_2^2 - \mathbf{J}_1^2}{2 \mathbf{J}^2} \right] = -\mu_B J g. \end{aligned} \quad (14.29)$$

Dacă înlocuim  $\mathbf{J}^2$ ,  $\mathbf{J}_1^2$  și  $\mathbf{J}_2^2$  prin  $J(J+1)$ ,  $J_1(J_1+1)$  și  $J_2(J_2+1)$ , factorul  $g$  capătă valoarea

$$\begin{aligned} g &= g_1 \frac{J(J+1) + J_1(J_1+1) - J_2(J_2+1)}{2J(J+1)} + \\ &+ g_2 \frac{J(J+1) + J_2(J_2+1) - J_1(J_1+1)}{2J(J+1)}. \end{aligned} \quad (14.30)$$

Vectorul

$$\bar{\mu} = \mu_J = -g \mu_B \mathbf{J}, \quad (14.31)$$

care reprezintă valoarea medie a momentului magnetic al atomului, se orientează în cîmpul magnetic exterior, dînd proiecția  $\mu_z = (\mu_J)_z = -g \mu_B J_z = -g \mu_B m$ , pe care, introducînd-o în (14.1), obținem (14.8) cu valoarea lui  $g$  determinată de formula generală (14.31). În cazul particular  $J_1 = L$ ,  $J_2 = S$  și în mod corespunzător  $g_1 = 1$ ,  $g_2 = 2$ , formula (14.31) se reduce la formula (14.25).

Formula (14.25) (ca și formula generală (14.30)), poate fi obținută pe cale pur cuantică. În acest scop trebuie pornit de la operatorul proiecției  $\mu_z$  a momentului total  $\mu = \mu_L + \mu_S = -\mu_B L - 2\mu_B S$  (vezi (2.48) și (2.55))

$$\hat{\mu}_z = \hat{\mu}_{Lz} + \hat{\mu}_{Sz} = -\mu_B (\hat{L}_z + 2\hat{S}_z) = -\mu_B (\hat{J}_z + \hat{S}_z) \quad (14.32)$$

și calculată valoarea medie a acestui operator în starea cu  $L$ ,  $S$ ,  $J$  și  $m$  dați (vezi (14.13) și (14.14)):

$$\bar{\mu}_z = -\mu_B \int \psi_{\alpha J m}^* (\hat{J}_z + \hat{S}_z) \psi_{\alpha J m} d\tau = -\mu_B m - \mu_B \int \psi_{\alpha J m}^* \hat{S}_z \psi_{\alpha J m} d\tau. \quad (14.33)$$

Valoarea medie a operatorului  $\hat{S}_z$  este proporțională cu  $m$  și egală, așa cum arată calculul (vezi, de exemplu, [131]), cu

$$\hat{S}_z = m \frac{1}{2} \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{J(J+1)}. \quad (14.34)$$



Tabela 14.2

Factorii  $\sigma$  pentru cazul schemei de cuplaj normal

L	Termenul	$J = 1/2$	$3/2$	$5/2$	$7/2$	$9/2$	
0	S	$\frac{2}{2,000}$				Dubleti $S = 1/2$	
1	P	$\frac{2/3}{0,667}$	$\frac{4/3}{1,333}$				
2	D		$\frac{4/5}{0,800}$	$\frac{6/5}{1,200}$	$\frac{8/7}{1,143}$		
3	F			$\frac{6/7}{0,857}$		10,9 1,11	
4	G				$\frac{8/9}{0,889}$		
L	Termenul	$J = 1$	2	3	4	5	
0	S	$\frac{2}{2,000}$				Tripleți $S = 1$	
1	P	$\frac{3/2}{1,500}$	$\frac{3/2}{1,500}$				
2	D	$\frac{1/2}{0,500}$	$\frac{7/6}{1,167}$	$\frac{4/3}{1,333}$			
3	F		$\frac{2/3}{0,667}$	$\frac{13/12}{1,083}$	$\frac{5/4}{1,250}$		
4	G			$\frac{3/4}{0,750}$	$\frac{21/20}{1,050}$	$\frac{6/5}{1,200}$	
L	Termenul	$J = 1/2$	$3/2$	$5/2$	$7/2$	$9/2$	$11/2$
0	S		$\frac{2}{2,000}$			Cvadrupleți $S = 3/2$	
1	P	$\frac{8/3}{2,667}$	$\frac{26/15}{1,733}$	$\frac{8/5}{1,600}$			
2	D	0 0,000	$\frac{18/15}{1,200}$	$\frac{48/35}{1,371}$	$\frac{10/7}{1,429}$		
3	F		$\frac{2/5}{0,400}$	$\frac{36/35}{1,029}$	$\frac{78/63}{1,238}$	$\frac{12/9}{1,333}$	
4	G			$\frac{4/7}{0,571}$	$\frac{62/63}{0,984}$	$\frac{116/99}{1,172}$	$\frac{14/11}{1,273}$

Tabela 14.2 (continuare)

L	Termenul	$J = 1$	2	3	4	5	6	
0	S		$\frac{2}{2,000}$			Cvintupleți $S = 2$		
1	P	$\frac{5/2}{2,500}$	$\frac{11/6}{1,833}$	$\frac{5/3}{1,667}$				
2	D	$\frac{3/2}{1,500}$	$\frac{9/6}{1,500}$	$\frac{18/12}{1,500}$	$\frac{6/4}{1,500}$			
3	F	$\frac{0}{0,000}$	$\frac{6/6}{1,000}$	$\frac{15/12}{1,250}$	$\frac{27/20}{1,350}$	$\frac{7/5}{1,400}$		
4	G		$\frac{1/3}{0,333}$	$\frac{11/12}{0,917}$	$\frac{23/20}{1,150}$	$\frac{38/30}{1,267}$	$\frac{8/6}{1,333}$	
L	Termenul	$J = 1/2$	$3/2$	$5/2$	$7/2$	$9/2$	$11/2$	$13/2$
0	S			$\frac{2}{2,000}$			Sextupleți $S = 5/2$	
1	P		$\frac{12/5}{2,400}$	$\frac{66/35}{1,886}$	$\frac{12/7}{1,714}$			
2	D	$\frac{10/3}{3,333}$	$\frac{28/15}{1,867}$	$\frac{58/35}{1,657}$	$\frac{100/63}{1,587}$	$\frac{14/9}{1,556}$		
3	F	$\frac{2/3}{-0,667}$	$\frac{16/15}{1,067}$	$\frac{46/35}{1,314}$	$\frac{88/63}{1,397}$	$\frac{142/99}{1,434}$	$\frac{16/11}{1,455}$	
4	G		$\frac{0}{0,000}$	$\frac{30/35}{0,857}$	$\frac{72/63}{1,143}$	$\frac{126/99}{1,278}$	$\frac{192/143}{1,343}$	$\frac{18/13}{1,385}$
L	Termenul	$J = 1$	2	3	4	5	6	7
0	S			$\frac{2}{2,000}$			Septupleți $S = 3$	
1	P		$\frac{7/3}{2,333}$	$\frac{23/12}{1,917}$	$\frac{7/4}{1,750}$			
2	D	$\frac{6/2}{3,000}$	$\frac{12/6}{2,000}$	$\frac{21/12}{1,750}$	$\frac{33/20}{1,650}$	$\frac{8/5}{1,600}$		
3	F	$\frac{3/2}{1,500}$	$\frac{9/6}{1,500}$	$\frac{18/12}{1,500}$	$\frac{30/20}{1,500}$	$\frac{45/30}{1,500}$	$\frac{9/6}{1,500}$	
4	G	$\frac{-1/2}{-0,500}$	$\frac{5/6}{0,833}$	$\frac{14/12}{1,167}$	$\frac{26/20}{1,300}$	$\frac{41/30}{1,367}$	$\frac{59/42}{1,405}$	$\frac{10/7}{1,429}$

Substituind acest rezultat în (14.33) și scriind  $\mu_z = \bar{\mu}_z$  conform cu (14.15) sub forma  $-g\mu_B m$ , obținem

$$\mu_z = -\mu_B m - \mu_B \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} m = -g\mu_B m, \quad (14.35)$$

de unde rezultă (14.25). Avem un exemplu concret de determinare a lui  $g$  (și, prin urmare, a raportului giromagnetic  $\gamma$ ) din formula (14.15).

Pentru alte tipuri de cuplaj se obțin alte formule pentru factorii  $g$  care se exprimă prin valorile factorilor  $g$  corespunzători momentelor ce se compun și care depind de ordinea lor de compunere. În particular, în cazul unui cuplaj  $(j, j)$  pentru doi electroni, luând în (14.30)  $J_1=j_1$  și  $J_2=j_2$ , obținem formula

$$g = g_1 \frac{J(J+1) + j_1(j_1+1) - j_2(j_2+1)}{2J(J+1)} + g_2 \frac{J(J+1) + j_2(j_2+1) - j_1(j_1+1)}{2J(J+1)}, \quad (14.36)$$

simetrică față de numerele cuantice  $j_1$  și  $j_2$  care determină momentele  $\mathbf{j}_1$  și  $\mathbf{j}_2$  (a căror sumă dă momentul  $\mathbf{J} = \mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2$ ). Factorii  $g_1$  și  $g_2$  caracterizează stările inițiale ale electronilor și depind de numerele cuantice  $l_1, j_1$  și  $l_2, j_2$  ( $s_1 = s_2 = 1/2$ ) pentru aceste stări. Valorile  $g_1$  și  $g_2$  sînt date de formulele (14.26) (în care trebuie luat  $L = l_1, J = j_1$  și, respectiv,  $L = l_2, J = j_2$  și pot fi luate din tabela 14.2 (pentru dublete). În tabela 14.3 sînt date valorile  $g$  pentru cazul unui cuplaj  $(j, j)$  pentru configurații bielectronice formate din electroni  $s, p$  și  $d$ . Pentru o configurație dată, în rîndul corespunzător anumitor valori  $j_1, j_2$  ( $j_1 = l_1 \pm 1/2, j_2 = l_2 \pm 1/2$ ) sînt date valorile lui  $g$  pentru diverse valori posibile ale lui  $J$  (așa cum s-a făcut în tabela 14.2, sub formă de fracții ordinare și zecimale).

La trecerea de la un tip de cuplaj la altul, factorii  $g$  ai diverselor nivele variază treptat, însă se poate stabili o anumită *regulă a sumelor*. În conformitate cu această regulă, independent de tipul de cuplaj, se păstrează suma valorilor  $g$  pentru toate nivelele configurației considerate cu valori date ale lui  $J$  [237], [13]:

$$\sum_{\alpha} g_{\alpha}(J) = \text{const} \quad (J \text{ dat}). \quad (14.37)$$

De exemplu, pentru configurația  $dp$  (vezi § 9.1, p. 290), care dă patru nivele cu  $J = 2$  cîte trei nivele cu  $J = 3$  și  $J = 1$  și cîte un nivel cu  $J = 4$  și  $J = 0$ , pentru fiecare dintre aceste tipuri de nivele se respectă regula (14.37), atît pentru cuplajul normal, cît și pentru cuplajul  $(j, j)$ , cum și pentru toate cazurile intermediare. În particular, pentru un singur nivel cu  $J = 4$ , în care cazul cuplajului normal este nivelul  $^3F_4$ , iar în cazul cuplajului  $(j, j)$  nivelul  $(5/2_4, 3/2)$ , valoarea  $g$  se păstrează și este egală cu 1,250.

În cazul configurației  $p^2$  se păstrează valoarea lui  $g$  pentru singurul nivel cu  $J = 1$  și suma valorilor  $g$  pentru două nivele cu  $J = 2$ . Pentru

nivelul cu  $J = 1$  ( $^3P_1$  în cazul cuplajului normal și  $(3/2, 1/2)_1$  în cazul cuplajului  $(j, j)$ ,  $g = 1,500$ . Pentru nivelele cu  $J = 2$  avem în cazul cuplajului normal  $g(^3P_2) = 1,500$ ,  $g(^1P_2) = 1,000$  și în cazul cuplajului  $(j, j)$   $g[(3/2, 1/2)_2] = 1,167$ ,  $g[(3/2, 3/2)_2] = 1,333$ , adică în ambele cazuri suma este egală cu 2,500.

Tabela 14.3

Factorii  $g$  în cazul cuplajului  $(j, j)$  pentru configurații bielectronice

Configurația	$(j_1, j_2)$	$J = 1$	2	3	4	5
$ss$	$(1/2, 1/2)$	2 2,000				
$ps$	$(1/2, 1/2)$ $(3/2, 1/2)$	4/3 1,333 7/6 1,167	3/2 1,500			
$ds$	$(3/2, 1/2)$ $(5/2, 1/2)$	1/2 0,500	11/10 1,100 16/15 1,067	4/3 1,333		
$pp$	$(1/2, 1/2)$ $(3/2, 1/2)$ $(3/2, 3/2)$	2/3 0,667 3/2 1,500 4/3 1,333	7/6 1,167 4/3 1,333	4/3 1,333		
$dp$	$(3/2, 1/2)$ $(3/2, 3/2)$ $(5/2, 1/2)$ $(5/2, 3/2)$	5/6 0,833 16/15 1,067 11/10 1,100	23/30 0,767 16/15 1,067 58/45 1,289 109/90 1,211	16/15 1,067 10/9 1,111 223/180 1,239	5/4 1,250	
$dd$	$(3/2, 3/2)$ $(5/2, 3/2)$ $(5/2, 5/2)$	4/5 0,800 3/2 1,500 6/5 1,200	4/5 0,800 7/6 1,167 6/5 1,200	4/5 0,800 13/12 1,088 6/5 1,200	21/20 1,050 6/5 1,200	6/5 1,200

Pentru cazurile cele mai simple, de exemplu pentru cazul configurației  $p^2$ , se poate calcula complet variația factorilor  $g$  ai nivelelor pentru trecerea de la un tip de cuplaj la altul. Valorile observate ale factorului  $g$  pot servi drept criteriu (alături de așezarea nivelelor) al apropierii cuplajului existent de cazurile-limită.

La interpretarea spectrelor complexe se poate utiliza regula sumelor (14.37) pentru verificarea corectitudinii acestei interpretări. Dacă unor anumite nivele li s-au atribuit în mod corect anumite numere cuantice, atunci pentru nivelele configurației date cu valoarea dată a lui  $J$  regula sumelor trebuie să se respecte.

#### § 14.4. TIPURILE DE DESPICĂRI ZEEMAN ALE LINIILOR SPECTRALE

Să analizăm acum mai în amănunt tipurile de despicări Zeeman. Așa cum am mai arătat, aspectul tabloului de despicare depinde în mare măsură de diferența  $g_1 - g_2$  și de valorile lui  $J_1$  și  $J_2$ . Valorile  $J_1$  și  $J_2$  determină numărul componentelor și distribuția intensităților, iar diferența  $g_1 - g_2$  determină distanța dintre componente în fiecare grup.

Poziția diverselor componente în tabloul de despicare poate fi găsită cu ajutorul formulelor (14.21); pentru găsirea tabloului de despicare este comod să utilizăm următoarea schemă, pe care o prezentăm pentru cazul particular al combinării nivelelor  ${}^7F_3$  și  ${}^7G_2$  în cazul unui cuplaj normal. Pentru primul dintre aceste nivele  $g_1 = g({}^7F_3) = 1,500$ , pentru cel de-al doilea  $g_2 = g({}^7G_2) = 5/6 = 0,833$  (pentru valorile lui  $g$  vezi tabela 14.2, p. 456):

$$\begin{array}{cccccccc}
 m = 3 & 2 & 1 & 0 & -1 & -2 & -3 \\
 {}^7F_3 \left( g_1 = \frac{3}{2} \right) & \frac{9}{2} & \frac{6}{2} & \frac{3}{2} & 0 & -\frac{3}{2} & -\frac{6}{2} & -\frac{9}{2} \\
 {}^7G_2 \left( g_2 = \frac{5}{6} \right) & \frac{9}{6} & \frac{6}{6} & \frac{3}{6} & 0 & -\frac{3}{6} & -\frac{6}{6} & -\frac{9}{6}
 \end{array}
 \quad (14.38)$$

Pentru ambele nivele, despicările sînt date aici în unități de despicare normală  $\mu_B H$ , egale cu  $m_1 g_1$  și  $m_2 g_2$  (vezi (14.8)). Cu linii pline sînt indicate tranzițiile cu  $\Delta m = 0$ , adică componentele  $\pi$ , cu linii punctate tranzițiile cu  $\Delta m = \pm 1$ , adică componentele  $\sigma$ . Pozițiile diverselor componente față de linia inițială sînt date de diferențele  $m_1 g_1 - m_2 g_2$ . Pentru componentele  $\pi$  ( $\Delta m = 0$ ) avem  $\frac{6}{2} - \frac{10}{6} = \frac{8}{6}$ ,  $\frac{3}{2} - \frac{5}{6} = \frac{4}{6}$ ,  $0 - 0 = 0$  ș.a.m.d. În cele din urmă obținem  $8/6$ ,  $4/6$ ,  $0$ ,  $-4/6$ ,  $-8/6$ . Pentru componentele  $\sigma$  găsim în mod analog  $17/6$ ,  $13/6$ ,  $9/6$ ,  $5/6$ ,  $1/6$  (pentru  $\Delta m = m_1 - m_2 = +1$ ) și  $-1/6$ ,  $-5/6$ ,  $-9/6$ ,  $-13/6$ ,  $-17/6$  (pentru  $\Delta m = m_1 - m_2 = -1$ ). Tabloul care se obține, așa cum s-a subliniat în § 14.2 (p. 448), este simetric față de poziția liniei inițiale. Distanța constantă  $g_1 - g_2$  dintre componentele vecine

$$\text{în cazul de față în fiecare grupă care este } \frac{3}{2} - \frac{5}{6} = \frac{4}{6} = \frac{2}{3}$$

Rezultatul obținut se scrie ca mai jos, indicînd numai jumătatea componentelor

$$\begin{array}{cccccccc}
 (0) & (4) & (8) & 1 & 5 & 9 & 13 & 17 \\
 & & & 6 & & & & 
 \end{array}
 \quad (14.39)$$

unde în paranteze sînt luate componentele  $\pi$ , care lipsesc în cazul unei observații longitudinale. Într-o asemenea formulă, numitorul (denumit uneori numitorul lui Runge) este cel mai mic multiplu comun al numitorilor factorilor  $g_1$  și  $g_2$  (în cazul de față egal cu 6).

Același rezultat poate fi scris și sub formă de fracții zecimale

$$(0) \quad (0,667) \quad (1,333) \quad 0,167 \quad 0,833 \quad 1,500 \quad 2,167 \quad 2,833. \quad (14.40)$$

Intensitățile relative ale componentelor pot fi determinate cu ajutorul formulelor din tabela 14.1 (p. 450). În tabela 14.4 sînt prezentate datele numerice pentru intensitățile relative ale componentelor  $\pi$  și  $\sigma$  (în cazul unei observații transversale) pentru tranzițiile  $J \rightarrow J$  și  $J \rightarrow J-1$  cu valori întregi ale lui  $J$  cuprinse între 1 și 4 și valori semîntregi ale lui  $J$  cuprinse între  $1/2$  și  $7/2$ . Pentru comoditate, valorile intensităților date de formulele tabela 14.1 sînt înmulțite cu 2. Pentru tranzițiile  $J \rightarrow J$  și  $J \rightarrow J-1$  se obține o dependență diferită a intensității de  $m$ . Pentru tranzițiile  $J \rightarrow J$ , cele mai intense sînt componentele  $\pi$  cu valori maxime ale lui  $|m|$ , iar componentele  $\sigma$  cu valori minime  $|m|$ . Pentru tranzițiile  $J \rightarrow J-1$ , cele mai intense sînt componentele  $\pi$  cu valori minime ale lui  $|m|$ , iar pentru componentele  $\sigma$  din grupul  $m+1 \rightarrow m$  intensitatea crește o dată cu creșterea lui  $m$ , iar în grupul  $m-1 \rightarrow m$  o dată cu scăderea lui  $m$ .

În conformitate cu tabela 14.4, intensitățile relative în cazul considerat,  ${}^7F_3 - {}^7G_2$  (tranziția  $J \rightarrow J-1$ , unde  $J$  este întreg;  $J = 3$ ,  $J-1 = 2$ ), pentru componentele  $\pi$  sînt 10, 16, 18, 16, 10, iar pentru componentele  $\sigma$  sînt 1, 3, 6, 10, 15. Cea mai intensă este componenta  $0-0$ , pentru care deplasarea este nulă, și componentele  $3-2$  și  $(-3)-(-2)$ , pentru care deplasarea este  $\pm \frac{17}{6} = \pm 2,833$ . Aceste componente sînt notate în (14.39)

și (14.40), ca de obicei, cu caractere grase.

Tabloul despicării pentru linia  ${}^7F_3 - {}^7G_2$  este prezentat în figura 14.6. În acest caz,  $\Delta g = g({}^7F_3) - g({}^7G_2) = 1,500 - 0,833 = 0,667$ . Lungimile segmentelor sînt proporționale cu intensitățile pentru componentele  $\pi$  segmentele sînt desenate în partea de sus, iar pentru componentele  $\sigma$  în partea de jos. După cum se vede din figură, cele mai intense sînt componentele  $\sigma$  extreme și componentele  $\pi$  centrală.

După distribuția intensităților, tablourile de despicare pot fi împărțite în trei tipuri, ilustrate de figura 14.7.

Primul tip de distribuție a intensităților se obține în cazul tranzițiilor  $J \rightarrow J-1$  pentru  $g_1 < g_{J-1}$  (fig. 14.7 a). Dintre componentele  $\pi$ , cele mai intense sînt componentele centrale, corespunzătoare unor valori  $|m|$  minime, iar dintre componentele  $\sigma$  cele interioare, corespunzătoare unor valori  $|m|$  maxime (vezi tabela 14.1). În felul acesta, intensitatea componentelor

$$6s^2 6p^7 s \rightarrow 6s^2 6p^2$$

$$3P_2^0 \rightarrow 3P_2$$

TIPURILE DE DESPICĂRI ZEEMAN ALE LINIILOR SPECTRALE

Tabela 14.4

Intensitățile relative ale componentelor tabloului de despicare Zeeman pentru cazuri concrete (observație transversală)

Tranziții $J \rightarrow J$ (valori întregi ale lui $J$ și $m$ )										
$J \rightarrow J$	Tranziții $m \rightarrow m$ (componente $\pi$ )									
	$m =$	4	3	2	1	0	-1	-2	-3	-4
0-0						0				
1-1					2	0	2			
2-2				8	2	0	2	8		
3-3			18	8	2	0	2	8	18	
4-4	32	18	8	2	0	2	8	18	32	
Tranziții $m+1 \rightarrow m$ (componente $\sigma$ )										
$J \rightarrow J$	$m+1 =$	4	3	2	1	0	-1	-2	-3	
	$m =$	3	2	1	0	-1	-2	-3	-4	
1-1					1	1				
2-2				2	3	3	2			
3-3			3	5	6	6	5	3		
4-4	4	7	9	10	10	9	7	4		
Tranziții $J \rightarrow J$ (valori semiîntregi ale lui $J$ și $m$ )										
$J \rightarrow J$	Tranziții $m \rightarrow m$ (componente $\pi$ )									
	$m =$	7/2	5/2	3/2	1/2	-1/2	-3/2	-5/2	-7/2	
$\frac{1}{2}-\frac{1}{2}$					0,5	0,5				
$\frac{3}{2}-\frac{3}{2}$				4,5	0,5	0,5	4,5			
$\frac{5}{2}-\frac{5}{2}$			12,5	4,5	0,5	0,5	4,5	12,5		
$\frac{7}{2}-\frac{7}{2}$	24,5	12,5	4,5	0,5	0,5	4,5	12,5	24,5		
Tranziții $m+1 \rightarrow m$ (componente $\sigma$ )										
$J \rightarrow J$	$m+1 =$	7/2	5/2	3/2	1/2	-1/2	-3/2	-5/2		
	$m =$	5/2	3/2	1/2	-1/2	-3/2	-5/2	-7/2		
$\frac{1}{2}-\frac{1}{2}$					0,5					
$\frac{3}{2}-\frac{3}{2}$				1,5	2	1,5				
$\frac{5}{2}-\frac{5}{2}$			2,5	4	4,5	4	2,5			
$\frac{7}{2}-\frac{7}{2}$	3,5	6	7,5	8	7,5	6	3,5			
Tranziții $J \rightarrow J-1$ (valori întregi ale lui $J$ și $m$ )										
$J \rightarrow J-1$	Tranziții $m \rightarrow m$ (componente $\pi$ )									
	$m =$	3	2	1	0	-1	-2	-3		
1-0				2						
2-1			6	8	6					
3-2		10	16	18	16	10				
4-3	14	24	30	32	30	24	14			

Tabela 14.4 (continuare)

Tranziții $m + 1 \rightarrow m$ (componente $\sigma$ )								
$J \rightarrow J - 1$	$m + 1 =$	4	3	2	1	0	-1	-2
	$m =$	3	2	1	0	-1	-2	-3
1-0					1			
2-1				6	3	1		
3-2			15	10	6	3	1	
4-3	28	21	15	10	6	3	1	1

Tranziții $J \rightarrow J - 1$ (valori semiîntregi ale lui $J$ și $m$ )							
$J \rightarrow J - 1$	Tranziții $m \rightarrow m$ (componente $\pi$ )						
	$m =$	5/2	3/2	1/2	-1/2	-3/2	-5/2
$\frac{3}{2} - \frac{1}{2}$				4	4		
$\frac{5}{2} - \frac{3}{2}$			8	12	12	8	
$\frac{7}{2} - \frac{5}{2}$	12	20	24	24	20	12	
$J \rightarrow J - 1$	Tranziții $m + 1 \rightarrow m$ (componente $\sigma$ )						
	$m + 1 =$	7/2	5/2	3/2	1/2	-1/2	-3/2
	$m =$	5/2	3/2	1/2	-1/2	-3/2	-5/2
$\frac{3}{2} - \frac{1}{2}$				3	1		
$\frac{5}{2} - \frac{3}{2}$			10	6	3	1	
$\frac{7}{2} - \frac{5}{2}$	21	15	10	6	3	1	1

$\pi$  scade de la centrul grupei spre margini, iar intensitatea componentelor  $\sigma$  scade și ea spre marginile tabloului de despicare, obținându-se un fel de umbre înspre afară.

Cel de-al doilea tip de distribuție a intensităților se obține de asemenea pentru tranziții  $J \rightarrow J-1$ , însă pentru  $g_J > g_{J-1}$  (fig. 14.7 b; vezi și fig. 14.6). Dintre componentele  $\pi$ , ca și înainte, cele mai intense sînt componentele centrale, însă dintre componentele  $\sigma$  cele mai intense sînt componentele exterioare, deoarece acum ele corespund unor valori  $|m|$  maxime. În felul acesta, intensitatea componentelor  $\pi$  scade din centrul grupei spre margini, iar intensitatea componentelor  $\sigma$  scade de la marginea tabloului de despicare spre centru, obținându-se un fel de umbră înspre înăuntru.

Cel de-al treilea tip de distribuție a intensităților se obține pentru tranziții  $J \rightarrow J$  (fig. 14.7 c). Dintre componentele  $\pi$ , cele mai intense sînt componentele extreme, iar dintre componentele  $\sigma$  componentele așezate în mijlocul fiecărui grup și corespunzătoare unor valori  $|m|$  minime. În felul acesta, intensitatea componentelor  $\pi$  crește de la centru spre margini, iar intensitatea componentelor  $\sigma$  descrește pentru fiecare grup de la centrul lui, de o parte și de alta.

Exemplele caracteristice ale celor trei tipuri de despicare, prezentate în figura 14.7, corespund tranzițiilor  $^7G_5-^7F_4$ ,  $^7F_6-^7G_5$  și  $^5F_5-^5G_5$ , pentru



care  $|\Delta g| = 0,133$ . O dată cu creșterea diferenței  $|\Delta g| = |g_1 - g_2|$  cresc intervalele dintre componente în fiecare grup și componentele interioare ale celor două grupe se apropie treptat. Încep să se acopere reciproc componentele interioare  $\sigma$  și componentele exterioare  $\pi$ ; drept exemplu poate

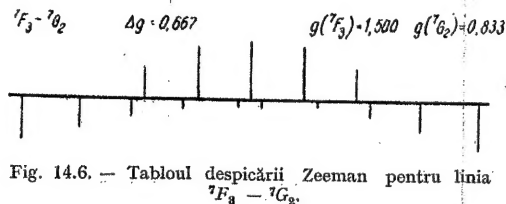


Fig. 14.6. — Tabloul despicării Zeeman pentru linia  ${}^7F_3 - {}^7G_2$ .

servi tranziția  ${}^7F_3 - {}^7G_2$  analizată mai sus (vezi fig. 14.6) și care se încadrează în cel de-al doilea tip de distribuție a intensității. În cazul unor diferențe  $|g_1 - g_2|$  foarte mari, se acoperă și componentele  $\sigma$  din două grupe (fig. 14.8 a); este posibil cazul unei coincidențe perfecte între componentele  $\sigma$  din cele două grupe (fig. 14.8 b).

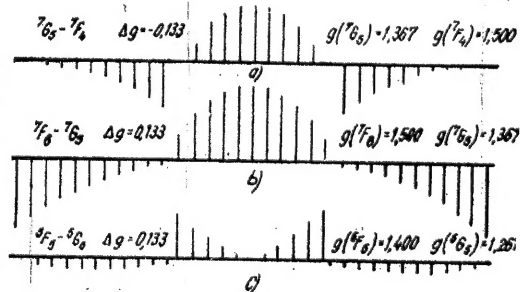


Fig. 14.7. — Trei tipuri de despicare Zeeman: a —  $J \rightarrow J - 1$ ,  $g_J < g_{J-1}$ ; b —  $J \rightarrow J - 1$ ,  $g_J > g_{J-1}$ ; c —  $J \rightarrow J$ .

La baza clasificării tipurilor de despicare se află, de obicei, sistemul celor trei tipuri descrise de distribuție a intensităților. După Back [17] aceste tipuri de despicare se notează cu I, II și III:

tipul I	tipul II	tipul III
$J \rightarrow J - 1$ , $g_J < g_{J-1}$	$J \rightarrow J - 1$ , $g_J > g_{J-1}$	$J \rightarrow J$

În tipul IV, Back încadrează cazurile-limită ale tripleților Zeeman.

O clasificare ceva mai amănunțită o folosește Harrison [240]: el notează tipurile I, II, III drept tipuri 1, 2, 3 corespunzătoare cazului multiplicităților pare ( $J$  semîntreg) și drept tipuri 4, 5, 6 cele corespunzătoare cazului multiplicităților impare ( $J$  întreg). Cazurile-limită ale tripletului Zeeman se notează cu 7a pentru  $J - 1 = 0$  (tranziția  $1 \rightarrow 0$ ) și cu 7b pentru  $g_1 = g_2$ .

Judecînd după tabloul experimental al despicării, se pot trage concluzii cu privire la valorile lui  $J$  și  $g$  pentru nivelele ce se combină. Este necesar să distingem două cazuri: cazul tabloului de despicare perfect rezolvit, cînd componentele vecine sînt separate unele de altele, și cazul rezolvării incomplete, cînd componentele vecine se confundă, ceea ce se observă în cazul unor valori mici ale diferenței  $|\Delta g| = |g_1 - g_2|$ . În ambele cazuri,

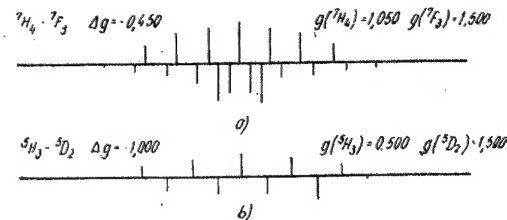


Fig. 14.8. — Tabloul despicării Zeeman în cazul unor diferențe  $|g_1 - g_2|$  mari: a — suprapunerea componentelor  $\sigma$  din amîndouă grupele; b — suprapunerea riguroasă a componentelor  $\sigma$  din amîndouă grupele.

după caracterul general al distribuției intensităților, se poate stabili dintr-o dată dacă nivelele ce se combină au un același  $J$  sau nu și, în cazul unor  $J$  diferiți, să se stabilească care dintre nivele are un  $g$  mai mare. În cazul unui tablou de despicare perfect rezolvat se găsesc cu ușurință valorile lui  $J$  și  $g$ .

Posibilitatea de a găsi, în baza analizei tabloului de despicare, valorile  $J$  și  $g$  pentru diversele nivele de energie determină importanța deosebită a studiului efectului Zeeman pentru interpretarea spectrelor atomice complexe. Dacă din considerații teoretice sau dintr-o comparare cu spectre analoge se știu nivelele căror configurații ar putea să apară în spectrul atomului sau ionului studiat, atunci, după ansamblul de valori ale lui  $J$  și  $g$ , putem să stabilim care este tipul de legătură realizat și să găsim, în caz că cuplajul este apropiat de cel normal, numerele cuantice  $L$  și  $S$ .

Menționăm că la găsirea valorilor lui  $L$  și  $S$  nu se utilizează de obicei tabele de tipul 14.2, ci tabele în care valorile factorilor  $g$  sînt dispuse în ordine crescătoare și se indică nivelul care dă această valoare a lui  $g$ . Asemenea tabele sînt întocmite separat pentru nivelele termenilor pari și ale celor impari pînă la valori ale multiplicității  $x = 10$  și 11 (vezi [15]).

În cazul unui tablou de despicare perfect rezolvat, determinarea valorilor  $J$  și  $g$  se face în felul următor.

Numărul componentelor oferă dintr-o dată valoarea lui  $J$ . Pentru tranzițiile  $J \rightarrow J$ , numărul componentelor  $\sigma$  din fiecare grupă este  $2J$ , iar numărul componentelor  $\pi$  este  $2J + 1$  pentru  $J$  semiîntregi și  $2J$  pentru  $J$  întregi (ținînd seama de interdicția tranziției  $m = 0 \rightarrow m = 0$ , vezi tabelele 14.2 și 14.4). Pentru tranzițiile  $J \rightarrow J - 1$ , atît numărul componentelor  $\sigma$  din fiecare grupă, cît și numărul componentelor  $\pi$  este  $2J - 1$  (vezi schema (14.38), corespunzătoare lui  $J = 3$ ,  $2J - 1 = 5$ ).

Valorile factorilor  $g_1$  și  $g_2$  se determină în baza măsurării distanței dintre componentele vecine  $e = |g_1 - g_2|$  și a distanței  $2f$  dintre cele mai intense componente  $\sigma$  ale ambelor grupe,

Pentru aceste mărimi avem relațiile

$$\left. \begin{aligned} \text{tranziție de tip } J \rightarrow J-1 \quad g_1 < g_2 \quad g_1 &= f + (J-1)e, \quad g_2 = f + Je, \\ \text{tranziție de tip } J \rightarrow J-1 \quad g_1 > g_2 \quad g_1 &= f - (J-1)e, \quad g_2 = f - Je, \\ \text{tranziție de tip } J \rightarrow J \quad g_1 &= f + \frac{e}{2}, \quad g_2 = f - \frac{e}{2} \end{aligned} \right\} \quad (14.41)$$

Într-adevăr, pentru tranzițiile  $J \rightarrow J-1$ , cele mai intense componente  $\sigma$  corespund la  $|m|$  egal  $J-1$ . Poziția lor, în conformitate cu (14.21), este (în unități  $\mu_B H$ ):

$$\left. \begin{aligned} \text{pentru } m = J-1 \text{ (tranziția } m+1 = J \rightarrow m = J-1) \quad (g_1 - g_2) \cdot \\ (J-1) + g_1, \\ \text{pentru } m = -J+1 \text{ (tranziția } m-1 = -J \rightarrow m = -J+1) - \\ -(g_1 - g_2) (J-1) - g_1. \end{aligned} \right\} \quad (14.42)$$

iar diferența acestor poziții

$$2 [g_1 + (g_1 - g_2) (J-1)] = 2f. \quad (14.43)$$

De aici  $f = g_1 - e (J-1)$  pentru  $g_1 < g_2$ , când  $g_2 - g_1 = e$ , și  $f = g_1 + e (J-1)$  pentru  $g_1 > g_2$ , când  $g_1 - g_2 = e$ , și obținem rezultatul final (14.41) pentru tranzițiile  $J \rightarrow J-1$ .

Pentru tranzițiile  $J \rightarrow J$ , componentele  $\sigma$  cele mai intense corespund unor tranziții cu valori minime ale lui  $|m|$ , și anume (vezi tabela 14.4):

$$\begin{aligned} \text{tranzițiilor } 1/2 \rightarrow -1/2 \text{ și } -1/2 \rightarrow 1/2 \text{ pentru } J \text{ semiîntregi,} \\ \text{tranzițiilor } 1 \rightarrow 0, 0 \rightarrow -1 \text{ și } -1 \rightarrow 0, 0 \rightarrow 1 \text{ pentru } J \text{ întregi.} \end{aligned}$$

În conformitate cu (14.21), în primul caz găsim pozițiile componentelor:

$$\left. \begin{aligned} \text{pentru } m = -\frac{1}{2} \left( \text{tranziție } m+1 = \frac{1}{2} \rightarrow m = -\frac{1}{2} \right) \quad \frac{1}{2} (g_1 + g_2), \\ \text{pentru } m = \frac{1}{2} \left( \text{tranziția } m-1 = -\frac{1}{2} \rightarrow m = \frac{1}{2} \right) \quad -\frac{1}{2} (g_1 + g_2). \end{aligned} \right\} \quad (14.44)$$

Diferența acestor poziții este

$$g_1 + g_2 = 2f. \quad (14.45)$$

De aici, considerînd că  $g_1 > g_2$ , găsim

$$g_1 + g_2 = (g_1 - g_2) + 2g_2 = e + 2g_2 = 2f, \quad g_1 + g_2 = 2g_1 - (g_1 - g_2) = 2g_1 - e = 2f, \quad (14.46)$$

și obținem rezultatul (14.41) pentru tranzițiile  $J \rightarrow J$ . Același rezultat se obține și în cel de-al doilea caz, dacă se ia distanța dintre componentele  $1 \rightarrow 0$  (poziția  $g_1$ ) și  $0 \rightarrow 1$  (poziția  $g_2$ ) sau distanța dintre componentele  $0 \rightarrow -1$  (poziția  $g_2$ ) și  $-1 \rightarrow 0$  (poziția  $g_1$ ) sau, în sfîrșit, distanța dintre centrele perechilor  $1 \rightarrow 0, 0 \rightarrow -1$  și  $0 \rightarrow 1, -1 \rightarrow 0$  (vezi fig. 14.9).

Drept exemplu poate servi tabloul de despicare reprezentat în figura 14.6. Să presupunem că valorile  $f$  și  $g$  nu se cunosc. Avem o distribuție a intensităților pentru care cele mai intense sînt componenta  $\pi$  centrală și componentele  $\sigma$  extreme din ambele grupe, adică cazul  $J \rightarrow J-1$ ,  $g_1 > g_2$ . Numărul componentelor din fiecare grupă este  $5 = 2J-1$ , de unde  $J_1 = 3$ ,  $J_2 = J-1 = 2$ . Distanța dintre componentele vecine este  $e = 0,667$ , iar distanța dintre componentele  $\sigma$  cele mai intense  $2f = 5,666$ . De aici, în conformitate cu (14.41) (rîndul doi),

$$g_1 = 2,833 - 2 \cdot 0,667 = 1,500; \quad g_2 = 2,833 - 3 \cdot 0,667 = 0,833.$$

În cazul unui tablou de despicare nerezolvat complet nu se reușește să se determine univoc toate mărimile  $f, J, g_1, g_2$ . Totuși, și în acest caz se pot trage o serie de concluzii cu privire la proprietățile nivelelor care se combină. În afară de încadrarea tranziției, după carac-

terul distribuției intensităților, într-unul din cele trei tipuri fundamentale, se poate măsura distanța  $2f_\pi$  dintre centrele de greutate a două maxime nerezolvate care formează două grupe de componente  $\sigma$ . Pentru tranziția de tipul  $J \rightarrow J$ , grupul de componente  $\pi$  dă și el două maxime nerezolvate, ca urmare a faptului că pentru valori minime ale lui  $|m|$  intensitatea este minimă

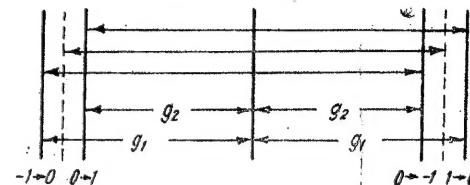


Fig. 14.9. — Distanța dintre componentele tabloului de despicare pentru tranziții  $J \rightarrow J$  în cazul unui  $J$  întreg.

și se formează un gol; distanța  $2f_\pi$  dintre centrele de greutate ale acestor maxime dă cel de-al doilea parametru, care caracterizează tranziția dată, fapt care — în cazul unui  $J$  cunoscut — permite să se determine valorile  $g_1$  și  $g_2$  [238].

## § 14.5. EFECTUL ZEEMAN ÎN CIMPURI INTENSE ȘI INTERMEDIARE

În paragrafele anterioare am analizat în amănunt efectul Zeeman în cimpuri slabe când mărimea despicării Zeeman este mult mai mică decât distanța dintre nivelele vecine de energie (vezi (14.9)). Să analizăm acum cazul cimpului intens când, dimpotrivă, mărimea despicării Zeeman este mult mai mare decât această distanță (vezi (14.10)).

Pentru momentele magnetice electronice ale atomului care ne interesează în capitolul de față (al căror ordin de mărime este  $\mu_B$  și pentru care au fost scrise condițiile (14.9) și (14.10)), cel mai important este cazul în care distanța dintre nivelele vecine este determinată de structura de multipleți. Cu alte cuvinte, cel mai important este cazul cuplajului normal, în care există nivele apropiate și care formează termeni de multipleți cu o despicare de multipleți de ordinul a  $\zeta(L, S)$ , unde  $\zeta(L, S)$  este factorul despicării de multipleți (vezi § 9.5, mai ales p. 310). În cazul unei distanțe dintre nivelele vecine de ordinul a  $\zeta(L, S)$ , condițiile (14.9) și (14.10) capătă forma

$$\text{cîmp slab } \mu_B H \ll \zeta(L, S), \quad (14.47)$$

$$\text{cîmp intens } \mu_B H \gg \zeta(L, S). \quad (14.48)$$

În ultimul caz nu se mai poate vorbi despre o despicare independentă a fiecărui nivel al termenului de multipleți dat; se obține un tablou de despicare comun pentru toate nivelele. Ca urmare, într-un cîmp foarte intens se observă, în locul unui efect Zeeman complex pentru fiecare linie a multipletului, un triplet Zeeman pentru întregul multiplet luat în ansamblu, 467

că o despicare normală  $\mu_B H$ . Acest fenomen, descoperit pentru prima oară de către Paschen și Back în 1912 [174], [16], a căpătat denumirea de *efect Paschen-Back*. El are loc în câmpuri magnetice destul de intense în cazul atomilor ușori, la care factorul despicării de multipleți  $\zeta$  este mic și poate fi satisfăcută condiția (14.48).

Efectul Paschen-Back se explică ușor pe baza reprezentărilor intuitive cu privire la precesia momentelor magnetice; rezultatele ce se obțin coincid cu rezultatele teoriei riguroase, bazată pe mecanica cuantică.

Din punct de vedere fizic, condiția (14.48) înseamnă că energiile suplimentare —  $(\mu_L H)$  și  $-(\mu_S H)$  ale momentelor magnetice orbital și de spin într-un câmp magnetic de ordinul a  $\mu_B H$  sînt mult mai mari decît energiile interacțiunii spin-orbită

$$A(LS) = \zeta(L, S)(LS) \text{ [vezi (9.35)].}$$

Conform reprezentărilor intuitive, vitezele unghiulare ale precesiei

$$\omega_L = -\gamma_L H = -\frac{\mu_L}{M_p^{(orb)}} H, \quad \omega_S = -\gamma_S H = -\frac{\mu_S}{M_p^{(spin)}} H \quad (14.49)$$

(vezi (2.59), (2.45) și (2.54)) momentelor orbital și de spin  $L$  și  $S$  în jurul direcției câmpului devin mult mai mari decît viteza unghiulară a precesiei lor comune în jurul direcției momentului total  $J$  (vezi fig. 2.8 c, p. 73,  $J_1 = L$ ,  $J_2 = S$ ). Ca urmare, câmpul magnetic rupe cuplajul  $(L, S)$  și fiecare din vectorii  $L$  și  $S$  efectuează cîte o precesie în jurul direcției câmpului magnetic în mod independent, dînd proiecțiile cuantificate  $m_L$  și  $m_S$  pe aceasta direcție. În felul acesta, în timp ce într-un câmp slab în jurul direcției lui efectuează o mișcare de precesie momentului total  $J$  (fig. 14.10 a: viteza

unghiulară a precesiei  $\omega_J = -\gamma H = -\frac{\mu_J}{M_p^{(tot)}} H$  este mult mai mică

decît viteza unghiulară a precesiei  $L$  și  $S$  în jurul lui  $J$ ), într-un câmp intens în jurul acestei direcții efectuează mișcări de precesie momentele  $L$  și  $S$  fiecare în parte (fig. 14.10 b). În ultimul caz, numărul cuantic  $J$  își pierde în general sensul, momentul total  $J$  al atomului nu se păstrează, starea sistemului se caracterizează prin numerele cuantice  $L$ ,  $m_L$  și  $S$ ,  $m_S$ .

Pentru energia suplimentară în câmp magnetic, pentru  $L$  și  $S$  în parte sînt valabile formulele (14.3) și (14.4), care pot fi scrise sub forma

$$\text{pentru } L \quad \Delta E_{m_L} = \mu_B H m_L, \quad (14.50)$$

$$\text{pentru } S \quad \Delta E_{m_S} = 2\mu_B H m_S. \quad (14.51)$$

Energia suplimentară totală în câmp magnetic este

$$\Delta E_{m_L m_S} = \Delta E_{m_L} + \Delta E_{m_S} = \mu_B H (m_L + 2m_S). \quad (14.52)$$

Dat fiind că  $m_L$  este totdeauna întreg, de asemenea și  $2m_S$  (chiar în cazul unui  $m_S$  semiîntreg), se obțin subnivele, distanțele dintre ele fiind multipli întregi ai despicării normale  $\mu_B H$ .

Formula (14.52) poate fi obținută direct pe calea mecanicii cuantice dacă se pornește de la forma operatorului energiei suplimentare în câmp magnetic (vezi (14.11) și (14.32)). În cazul în care interacțiunea spin-orbită  $A(\hat{L}, \hat{S})$  poate fi considerată mică în comparație cu operatorul

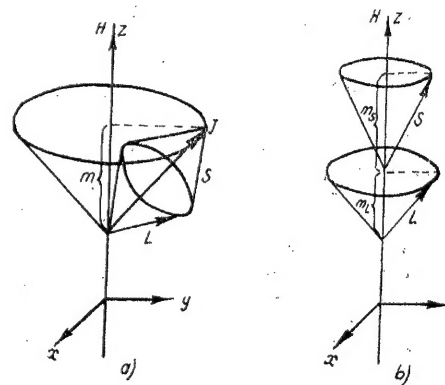


Fig. 14.10. — Precesia momentelor: a — în câmp slab; b — în câmp intens.

$\hat{V} = \mu_B H (\hat{L}_z + 2\hat{S}_z)$ , proiecțiile lui  $L$  și  $S$  pe direcția câmpului trebuie cuantificate separat, valoarea proprie a operatorului  $\hat{L}_z$  este egală cu  $m_L$ , valoarea proprie a operatorului  $\hat{S}_z$  este egală cu  $m_S$ , iar valoarea medie a operatorului  $\hat{V}$ , în starea cu  $L$ ,  $m_L$  și  $S$ ,  $m_S$  coincide cu valoarea lui proprie, și anume (vezi (14.12) — (14.15)):

$$\begin{aligned} \bar{V} &= \int \psi_{\alpha L m_L S m_S}^* \mu_B H (\hat{L}_z + 2\hat{S}_z) \psi_{\alpha L m_L S m_S} dx = \\ &= \mu_B H \int \psi_{\alpha L m_L S m_S}^* (m_L + 2m_S) \psi_{\alpha L m_L S m_S} dx = \mu_B H (m_L + 2m_S). \end{aligned} \quad (14.53)$$

Pentru numerele cuantice  $m_L$  și  $m_S$ , în cazul unei radiații de dipol obișnuite, sînt valabile regulile de selecție

$$\Delta m_L = 0, \pm 1 \quad (14.54)$$

și

$$\Delta m_S = 0. \quad (14.55)$$

Acste reguli de selecție reprezintă un caz particular al regulilor de selecție generale (4.157); pentru numărul cuantic magnetic de spin  $m_S$  sînt interzise în plus și tranzițiile  $\Delta m_S = \pm 1$ , permise în cazul general.

Acest lucru este legat de faptul că momentul electric de dipol  $\mathbf{P}$  al atomului depinde doar de coordonate spațiale (vezi (4.33)). Scriind funcția de undă  $\psi_{m_L, m_S}$  sub forma

$$\psi_{m_L, m_S}(y, \sigma) = \psi_{m_L}(y) \psi_{m_S}(\sigma), \quad (14.56)$$

unde  $\psi_{m_L}(y)$  este o funcție de coordonatele spațiale  $y$ , iar  $\psi_{m_S}(\sigma)$  o funcție de coordonata de spin  $\sigma$ , pentru elementul de matrice al momentului de dipol obținem expresia

$$\begin{aligned} P_{m_L m_S, m'_L m'_S} &= \sum_{\sigma} \int \psi_{m_L m_S}^*(y, \sigma) \mathbf{P}(y) \psi_{m'_L m'_S}(y, \sigma) dy = \\ &= \int \psi_{m_L}^*(y) \mathbf{P}(y) \psi_{m'_L}(y) dy \sum_{\sigma} \psi_{m_S}^*(\sigma) \psi_{m'_S}(\sigma), \end{aligned} \quad (14.57)$$

care se anulează ca urmare a ortogonalității funcțiilor  $\psi_{m_S}(\sigma)$  și  $\psi_{m'_S}(\sigma)$  dacă  $m_S \neq m'_S$ , ceea ce și dă regula de selecție (14.55). Menționăm că deducerea de mai sus este valabilă și în cazul unui câmp suficient de intens, când neglijând interacțiunea spin-orbită, funcția de undă se poate prezenta sub forma (14.56).

În virtutea regulilor de selecție (14.56) și (14.55) într-un câmp intens, cu ocazia tranziției între ansamblurile nivelelor a doi termeni de multiplet, se obține componenta  $\pi$  nedepasată (pentru  $\Delta m_L = \Delta m_S = 0$ ) și două componente  $\sigma$  deplasate, dispuse simetric (pentru  $\Delta m_L = \pm 1, \Delta m_S = 0$ ), adică se obține un triplet Zeeman cu o despicare normală  $\mu_B H$ . În felul acesta, într-un câmp intens trebuie să se observe un efect Zeeman simplu cu o despicare normală.

În partea dreaptă a figurii 14.11 este arătată, pentru cazul particular al tranziției dintre subnivelele termenului  $^2P$  ( $L = 1, S = 1/2$ ) și subnivelele termenului  $^2S$  ( $L = 0, S = 1/2$ ), schema tranzițiilor și tabloul de despicare obținut. Pentru fiecare subnivel sînt indicate valorile  $m_L, m_S$ , cum și valorile sumei lor  $m = m_L + m_S$ . În cazul unor valori date ale lui  $m_L$  și  $m_S$ , energia suplimentară în câmp magnetic se determină cu ajutorul formulei (14.52). Menționăm că pentru termenul  $^2P$   $\Delta E_{m_L m_S} = 0$  atât pentru  $m_L = 1, m_S = -1/2$ , cât și pentru  $m_L = 1, m_S = 1/2$ .

Tabloul de despicare analizat se obține atunci când se poate neglija complet interacțiunea spin-orbită. Dacă această interacțiune se ia în considerare ca o corecție la condiția (14.48), atunci mărimea ei se poate ușor determina, ea fiind

$$\Delta E'_{m_L m_S} = \zeta(L, S) m_L m_S. \quad (14.58)$$

Adunînd (14.58) cu (14.52), obținem energia suplimentară totală într-un câmp magnetic intens

$$\Delta E_{m_L m_S} = \mu_B H (m_L + 2m_S) + \zeta(L, S) m_L m_S. \quad (14.59)$$

Formula (14.58) se obține cu ușurință pornind de la expresia energiei de interacțiune spin-orbită

$$A(\mathbf{L}\mathbf{S}) = \zeta(L, S)(\mathbf{L}\mathbf{S}) = \zeta(L, S) LS \cos(\mathbf{L}, \mathbf{S}). \quad (14.60)$$

În timp ce într-un câmp slab ( $\mathbf{L}, \mathbf{S}$ ) are o valoare perfect determinată  $1/2 [J(J+1) - S(S+1) - L(L+1)]$  (vezi (2.86) și (9.35)), într-un câmp intens, când  $\mathbf{L}$  și  $\mathbf{S}$  efectuează mișcări de precesie în mod independent, trebuie luată valoarea medie  $(\mathbf{L}\mathbf{S}) = LS \cos(\mathbf{L}, \mathbf{S})$ . Cosinusul unghiului dintre vectorii  $\mathbf{L}$  și  $\mathbf{S}$  se poate scrie sub forma (vezi fig. 14.10 b)

$$\cos(\mathbf{L}, \mathbf{S}) = \cos(\alpha, \mathbf{L}) \cos(\alpha, \mathbf{S}) + \cos(\gamma, \mathbf{L}) \cos(\gamma, \mathbf{S}) + \cos(\alpha, \mathbf{L}) \cos(\alpha, \mathbf{S}).$$

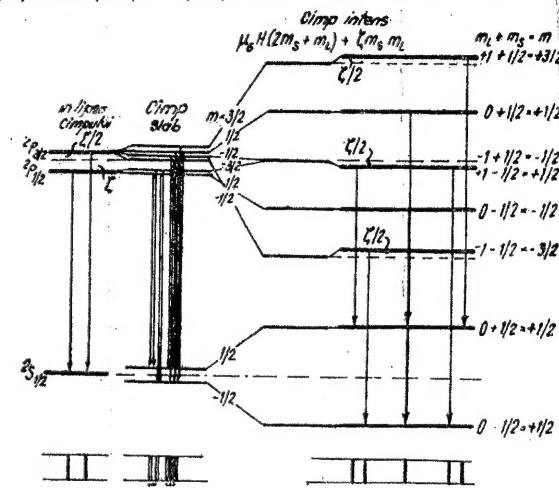


Fig. 14.11 — Compară între despicările în câmp slab și în câmp intens în cazul tranziției  $^2P - ^2S$ .

Cu ocazia medierii acestei expresii, valoarea medie a primilor doi termeni din membrul drept este nulă (unghiurile lui  $(\mathbf{L}, \mathbf{S})$  cu axa  $x$  și cu axa  $y$  variază independent), iar în cel de-al treilea termen  $\cos(\alpha, \mathbf{L}) = \frac{m_L}{L}$ ,  $\cos(\alpha, \mathbf{S}) = \frac{m_S}{S}$  și prin urmare,

$$\zeta(L, S)(\mathbf{L}\mathbf{S}) = \zeta(L, S) LS \overline{\cos(\mathbf{L}, \mathbf{S})} = \zeta(L, S) LS \frac{m_L}{L} \frac{m_S}{S} = \zeta(L, S) m_L m_S,$$

adică obținem expresia (14.58).

Luarea în considerare a celui de-al doilea termen din (14.59), condiționat de interacțiunea spin-orbită, conduce la aceea că subnivelele cu diverse valori  $m_L, m_S$  nu sînt echidistante, ci tabloul de despicare corespunzător tranzițiilor între subnivelele a doi termeni se va apropia doar de tripletul Zeeman, deosebindu-se de el prin existența unei structuri la diversele componente ale tripletului.

De exemplu, în cazul considerat al tranziției  $^2P - ^2S$  (fig. 14.11), pentru termenul  $^2P$  termenul  $\zeta(^2P) m_L m_S$  dă pentru subnivelele  $m_L = -1, m_S = -1/2$  și  $m_L = 1, m_S = 1/2$  corecția  $1/2 \zeta(^2P)$  și pentru nivelele suprapuse  $m_L = -1, m_S = 1/2$  și  $m_L = 1, m_S = -1/2$  corecția  $-1/2 \zeta(^2P)$ ; subnivelele  $m_L = 0, m_S = -1/2$  și  $m_L = 0, m_S = 1/2$  își păstrează poziția.



Componenta  $\pi$  își păstrează poziția în tabloul de despicare, iar componentele  $\sigma$  sînt duble, cu o despicare egală cu  $\zeta(^2P)$ . Deplasarea subnivelului și despicarea componentelor  $\sigma$  sînt arătate în partea dreaptă a figurii 14.11. Un asemenea tablou se observă pentru primul termen al seriei principale Li, care în lipsa cîmpului magnetic reprezintă un dublet  $2s^2S_{1/2} - 2p^2P_{1/2}$  cu o despicare de  $0,34 \text{ cm}^{-1}$  (vezi tabela 8.7, p. 271), egal, în conformitate cu (8.29), cu  $3/2 \zeta(^2P) = 3/2 \zeta(^2P)$ , de unde  $\zeta(^2P) = 0,23 \text{ cm}^{-1}$ . Într-un cîmp magnetic de  $20\,000$  de gauss, în conformitate cu (14.6), distanța  $2\mu_B H$  dintre componentele  $\sigma$  este  $2 \cdot 0,934 \text{ cm}^{-1} = 1,87 \text{ cm}^{-1}$ ; despicarea acestor componente este  $\zeta(^2P) = 0,23 \text{ cm}^{-1}$ .

Pînă în prezent am considerat separat efectul Zeeman în cîmpuri slabe și separat efectul Zeeman în cîmpuri intense. Cu ocazia creșterii treptate a cîmpului magnetic are loc și o modificare treptată a tabloului de despicare a nivelelor și a liniilor spectrale: trecerea de la efectul Zeeman în cîmpuri slabe la efectul Zeeman în cîmpuri intense. Mărima despicării Zeeman în cîmpuri intermediare sau medii, de trecere între cîmpurile slabe și cele intense, e de același ordin de mărime ca și despicarea de multipleti

$$\mu_B H \sim \zeta(L, S), \quad (14.61)$$

și aceasta complică mult tabloul de despicare. Distanțele dintre componente nu mai variază proporțional cu cîmpul magnetic și diversele componente se comportă în mod diferit. Un calcul complet al despicării termenilor este complicat și conduce la formule greoaie; totuși, un tablou calitativ pentru cîmpuri intermediare se poate obține și fără calcul, pe calea comparării subnivelului Zeeman corespunzătoare cu cele două cazuri-limită: cîmp slab și cîmp intens.

Așa cum am văzut cu ocazia trecerii de la un cîmp slab la unul intens, momentul mecanic total  $\mathbf{J}$  nu se păstrează (vezi p. 468); totuși, proiecția totală a momentelor mecanice ale atomului pe direcția cîmpului rămîne constantă și își păstrează valoarea  $m$ . Într-un cîmp slab, această proiecție  $m = m_J$ , unde  $m_J$  ia  $2J + 1$  valori ( $m_J = J, J - 1, \dots, -J$ ) pentru un nivel cu  $J$  dat. Într-un cîmp intens, proiecția totală este egală cu suma proiecțiilor  $m_L$  și  $m_S$  ale momentelor  $\mathbf{L}$  și  $\mathbf{S}$ :

$$m = m_L + m_S, \quad (14.62)$$

unde  $m_L = L, L - 1, \dots, -L$  și  $m_S = S, S - 1, \dots, -S$ . Pentru un termen dat, numărul subnivelurilor pentru un cîmp slab și unul intens, egal cu numărul  $(2L + 1)(2S + 1)$  de stări independente (vezi p. 59), este același. În același timp, pentru fiecare nivel se păstrează valoarea lui  $m$ .

Păstrarea valorii proiecției totale este legată de simetria axială a cîmpului magnetic omogen (vezi p. 75). În cazul existenței simetriei axiale, această proiecție se cuantifică independent de intensitatea cîmpului magnetic. Operatorul  $\hat{J}_z = \hat{L}_z + \hat{S}_z$  al proiecției totale a momentelor mecanice coincide cu operatorul unei rotații infinit mici în jurul direcției cîmpului.

Pentru a se putea face o corespondență între subnivele în cîmp slab și în cîmp intens, cunoașterea valorilor lui  $m$  nu este suficientă. Efectuarea univocă a corespondenței reușește dacă pe lângă conservarea lui  $m$  se ține seama și de regula conform căreia diversele subnivele cu aceeași valoare a lui  $m$  nu trebuie să se intersecteze cînd se trece de la un cîmp slab la unul intens. Regula în cauză reprezintă un caz particular al *regulii generale de*

*neintersecare a nivelelor*. Conform acestei reguli, stabilită de către Wigner și Neumann [203], dacă cu ocazia tranziției de la un caz-limită la celălalt se păstrează anumite numere cuantice, nivelele cu același ansamblu de asemenea numere cuantice nu se pot intersecta.

Ținînd seama de păstrarea lui  $m$  și de regula de neintersecare, compararea subnivelurilor corespunzătoare unui cîmp slab cu cele corespunzătoare unui cîmp intens se poate face cu ușurință.

O asemenea comparație este arătată în figura 14.11 pentru cazul termenului  $^2P$ . În cîmp slab, nivelul  $^2P_{1/2}$  se despică în două subnivele cu  $m = m_J = 1/2, -1/2$ , iar nivelul  $^2P_{3/2}$  în patru subnivele cu  $m = m_J = 3/2, 1/2, -1/2, -3/2$ ; în total se obțin  $(2L + 1)(2S + 1) = 3 \cdot 2 = 6$  subnivele. În cîmp intens se obțin de asemenea șase subnivele pe care le-am analizat mai înainte și dintre care două ( $m_L = 1, m_S = -1/2$  și  $m_L = -1, m_S = 1/2$ ) coincid. Subnivelul inferior cu  $m_J = -1/2$  se transformă în subnivelul cu  $m_L = 0, m_S = -1/2$ , iar subnivelul superior cu  $m_J = -1/2$  în subnivelul cu  $m_L = -1, m_S = +1/2$ , deoarece nu trebuie să aibă loc intersectarea acestor subnivele în cîmpuri intermediare. În mod analog, subnivelul inferior  $m_J = 1/2$  se transformă în subnivelul  $m_L = 1, m_S = -1/2$ , iar subnivelul superior  $m_J = 1/2$  în subnivelul  $m_L = 0, m_S = 1/2$ . În sfîrșit, subnivelele  $m_J = -3/2$  și  $m_J = 3/2$  se transformă în subnivelele  $m_L = -1, m_S = -1/2$  și, respectiv,  $m_L = 1, m_S = 1/2$ . În figura 14.11, așezarea nivelelor s-a făcut ținîndu-se seama de factorul de despicare de multipleti  $\zeta$ , dat de (14.59).

În alte cazuri, confruntarea se face în mod analog. Se poate urmări și modificarea tabloului de despicare al liniilor spectrale cu ocazia trecerii de la un cîmp slab la unul intens, lucru asupra căruia aici nu ne vom opri.

Analiza noastră s-a referit la cazul cuplajului normal. În mod analog poate fi analizat și cazul ruperii cuplajului ( $j, j$ ) într-un cîmp magnetic intens sau în general al ruperii cuplajului oricărui doi vectori  $\mathbf{J}_1$  și  $\mathbf{J}_2$ , care dau un vector rezultat  $\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2$ . Energia suplimentară într-un cîmp magnetic intens, care determină ruperea cuplajului ( $J_1, J_2$ ), are o formă analogă cu (14.52) (vezi (14.8)):

$$\Delta E_{m_1 m_2} = \mu_B H (g_1 m_1 + g_2 m_2). \quad (14.63)$$

Spre deosebire de (14.52) însă, distanțele dintre subnivelele care se obțin nu sînt, în general, multipli întregi ai despicării normale  $\mu_B H$  și, cu ocazia tranzițiilor, nu se obțin tripleți Zeeman cu despicare normală.

Ruperea cuplajului diverselor momente se poate produce în cîteva etape. De exemplu, pentru termenii de tripleți ai configurațiilor bielectronice se rupe mai întîi cuplajul dintre  $L$  și  $S$ , așa cum s-a descris mai sus, iar apoi, în cîmpuri suficient de intense, cuplajul dintre  $l_1$  și  $l_2$  și dintre  $s_1$  și  $s_2$  (efectul Paschen-Back complet).

Practic vorbind, efectul Zeeman în cîmpuri intense și medii se observă în cazul atomilor ușori, cum și în cazul termenilor superiori ai atomilor grei; adică în cazurile cînd despicările condiționate de interacțiunea spin-orbită nu sînt prea mari și nu depășesc cîteva  $\text{cm}^{-1}$ .

În încheierea paragrafului de față vom menționa că cu ocazia confruntării despicărilor nivelelor de energie în câmpuri magnetice de intensități diferite pot fi stabilite reguli de sumă utile pentru grupuri de subnivele cu o valoare dată a numărului cuantic  $m$  care-și păstrează sensul în câmp magnetic, și anume regula sumelor pentru factorii  $g$  și regula sumelor pentru mărimile despicărilor (vezi [13], p. 241).

#### § 14.6. CARACTERISTICILE GENERALE ALE REZONANȚEI MAGNETICE

Să analizăm acum rezonanța magnetică, adică tranzițiile forțate dintre subnivelele de despicare Zeeman (vezi p. 439). În paragraful de față vom da o caracterizare generală a rezonanței magnetice, valabilă atât pentru rezonanța magnetică electronică, condiționată de momentele magnetice electronice, cât și pentru rezonanța magnetică nucleară, condiționată de momentele nucleare, și rezonanța magnetică de rotație, condiționată de momentele magnetice de rotație\*.

Tranziția între două subnivele Zeeman cu aceeași paritate și aparținând unui nivel cu o valoare dată a lui  $J$  este posibilă, conform regulii de selecție (4.154), numai în cazul radiațiilor magnetice de dipol și de cvadripol. În regiunea radiofrecvențelor însă, probabilitatea tranzițiilor de cvadripol este foarte mică în comparație cu cele magnetice de dipol (probabilitatea tranzițiilor de cvadripol descrește cu frecvența mult mai rapid (cu factorul  $\nu^2$ ) și trebuie avute în vedere doar tranzițiile magnetice de dipol a căror probabilitate este determinată de către momentele magnetice ale tranzițiilor în cauză (vezi (4.73)). Într-adevăr, în conformitate cu (4.85), raportul dintre probabilitățile tranzițiilor de cvadripol și cele ale tranzițiilor magnetice de dipol, ca ordin de mărime, este

$$\frac{A^{(cvadr)}}{A^{(magn)}} = \frac{B^{(cvadr)}}{B^{(magn)}} = 3 \left( \frac{\nu}{c} \right)^2 \frac{|Q|^2}{|\mu|^2}. \quad (14.64)$$

Pentru o lungime de undă  $\lambda = 1 \text{ cm}$  ( $\frac{\nu}{c} = 1 \text{ cm}^{-1}$ ) și luând  $Q \approx ea^2 \approx 5 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{-18} = 5 \cdot 10^{-28}$ ,  $\mu \approx \mu_B \approx 10^{-20}$ , găsim că raportul  $\epsilon$ , ca ordin de mărime, este  $10^{-10}$ , adică foarte mic.

În felul acesta, tranzițiile dintre subnivelele de despicare Zeeman sînt condiționate de radiația magnetică de dipol.

Este important de subliniat că probabilitățile tranzițiilor spontane dintre subnivelele Zeeman sînt neglijabile și, în consecință, nu are loc emisia spontană. Acest lucru este în general caracteristic pentru tranzițiile însoțite de emiterea unor radiații în domeniul radiofrecvențelor; emisia

spontană în condiții obișnuite nu are loc, ea putînd fi observată doar în condiții cu totul speciale\*. În domeniul radiofrecvențelor, de regulă, se observă tranziții forțate: absorbția și emisia forțată; cazul particular al tranzițiilor forțate în domeniul radiofrecvențelor constituie rezonanța magnetică.

Evaluarea probabilităților tranzițiilor spontane dintre subnivelele de despicare Zeeman se poate face cu ușurință pornind de la formula radiației

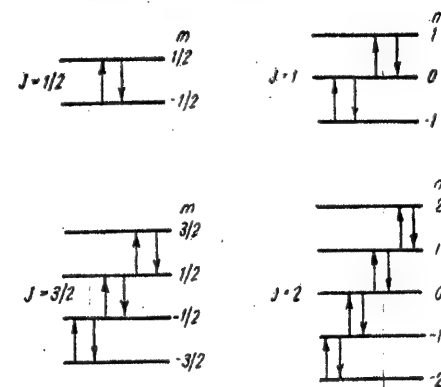


Fig. 14.12. — Tranziții între subnivele vecine ale despicării Zeeman.

magnetice de dipol (vezi (4.85)),  $A^{(magn)} = 3 \cdot 10^{29} \left( \frac{\nu}{c} \right)^3 |\mu|^2$ . În cazul unei despicări condiționate de momentele magnetice electronice de ordinul de mărime al magnetonului lui Bohr  $\mu_B \approx 10^{-20} \text{ erg/gauss}$  (vezi (2.47)), luînd  $\lambda = 4 \text{ cm}$ , obținem  $\frac{\nu}{c} = 0,25 \text{ cm}^{-1}$  (ceea ce corespunde unui câmp magnetic  $H \approx 5000$  de gauss, vezi p. 443),  $A^{(magn)} \approx 3 \cdot 10^{29} \cdot 0,25^3 \cdot 10^{-40} \text{ s}^{-1} \approx 5 \cdot 10^{-13} \text{ s}^{-1}$ , adică valoarea  $A^{(magn)}$  este foarte mică.  $A^{(magn)}$  este și mai mic pentru tranziții condiționate de momentele nucleare și cele de rotație, care au ordinul de mărime egal cu cel al magnetonului nuclear.

În conformitate cu regula de selecție (4.157), în cazul radiației magnetice de dipol, ca și în cazul radiației obișnuite electrice de dipol, sînt posibile tranziții însoțite de variația numărului cuantic magnetic  $m$  cel mult cu unitatea, adică  $|\Delta m| \leq 1$ .

În virtutea acestei reguli de selecție sînt permise tranzițiile numai dintre subnivele vecine ale despicării Zeeman, așa cum se arată în figura

\* Rezonanța magnetică condiționată de momentele nucleare va fi discutată în capitolul 16 (p. 511), iar cea condiționată de momentele de rotație în capitolul 19 (p. 674).

\* Asemenea condiții sînt realizate în cazul radioemisiei cosmice; vezi mai jos, capitolul 16, p. 522.

14.12, pentru valorile lui  $J$  cuprinse între  $1/2$  și  $2$ . Tranzițiile de jos în sus corespund absorbției, tranzițiile de sus în jos — emisiei forțate. Tranzițiilor însoțite de o variație a lui  $m$  cu unitatea,  $\Delta m = \pm 1$ , le corespund oscilații circulare într-un plan  $xy$  perpendicular pe direcția câmpului magnetic constant care determină despicarea Zeeman (vezi p. 446). Asemenea tranziții pot fi provocate de un câmp magnetic alternativ cu o frecvență de rezonanță  $\nu = \frac{1}{h} |E_m - E_{m+1}|$ , perpendicular pe câmpul magnetic constant. Așadar,

rezonanța magnetică are loc sub acțiunea unui câmp magnetic alternativ cu frecvența

$$\nu = \frac{1}{h} |E_m - E_{m+1}|, \quad (14.65)$$

perpendicular pe câmpul magnetic constant.

În conformitate cu formulele generale (4.172), cu ocazia tranzițiilor  $\Delta m = m_1 - m_2 = \pm 1$  sînt diferite de zero numai elementele de matrice  $A_{\pm} \pm iA_y$  ale componentelor vectorului. În cazul radiației magnetice de dipol trebuie considerate elementele de matrice ale momentului magnetic. Dacă elementele de matrice

$$\langle m_1 | \mu_x \pm i\mu_y | m_2 \rangle = \int \psi_{m_1}^* (\varphi) (\mu_x \pm i\mu_y) \psi_{m_2} (\varphi) d\varphi \quad (14.66)$$

sînt diferite de zero (vezi (4.175) și urm.), pentru  $m_1 = m_2 \pm 1$  aceasta înseamnă, din punct de vedere al reprezentărilor intuitive, că acestor tranziții le corespund oscilatori magnetici circulari într-un plan  $xy$  și a căror frecvență este (14.65). Oscilațiile unor asemenea oscilatori pot fi excitate de către un câmp magnetic avînd aceeași frecvență și situat în planul  $xy$ .

Trebuie semnalat în mod special că tranzițiile considerate, fiind tranziții magnetice de dipol, au loc sub acțiunea unui câmp magnetic alternativ, în timp ce tranzițiile obișnuite electrice de dipol au loc sub acțiunea unui câmp electric alternativ.

Dat fiind că frecvența tranziției dintre subnivelele vecine de despicare Zeeman coincide cu frecvența de precesie a momentului magnetic în jurul direcției câmpului magnetic constant  $H$ , lucru care s-a subliniat mai înainte (vezi p. 452), condiția rezonanței magnetice este ca frecvența câmpului magnetic alternativ, perpendicular pe câmpul magnetic continuu, să coincidă cu frecvența precesiei.

Din punct de vedere pur clasic, de rotația componentei momentului magnetic  $\mu_1$ , perpendiculară pe axa precesiei, adică pe direcția lui  $H$ , este legată emisia unei frecvențe egale cu frecvența precesiei. Utilizînd reprezentări intuitive cum și principiul de corespondență, se poate înțelege și modificarea cu ocazia tranziției forțate a mărimii proiecției momentului magnetic pe direcția lui  $H$ . În acest scop vom urmări acțiunea câmpului magnetic perpendicular  $H_y$  asupra momentului magnetic într-un sistem de coordonate mobil care efectuează o mișcare de precesie în jurul direcției  $H$  cu o viteză unghiulară  $\omega = -\gamma H$  (fig. 14.13 a). Așa cum am văzut în capitolul 2 (p. 68), variația  $\left(\frac{dM_x}{dt}\right)_{\text{rot}}$  a momentului mecanic într-un asemenea sistem,

în lipsa unei alte interacțiuni, în afară de câmpul  $H$  este nulă. În cazul existenței câmpului perpendicular  $H_y$ , care creează un moment suplimentar al forței  $[\mu, H_y] = [\gamma M_p, H_y]$ , obținem

$$\left(\frac{dM_x}{dt}\right)_{\text{rot}} = [\gamma M_p, H_y]. \quad (14.67)$$

Putem descompune câmpul alternativ  $H_y$  de frecvență  $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$  în două câmpuri magnetice

476  $H'_y$  și  $H''_y$  cu aceeași frecvență și care se rotesc în sensuri opuse cu vitezele unghiulare  $\omega$  și

—  $\omega^*$ . Câmpul  $H'_y$ , rotindu-se cu viteză unghiulară  $\omega$ , este constant față de un sistem mobil, iar momentul magnetic efectuează o precesie în jurul direcției  $H'_y$  (vezi fig. 14.13b) și, prin urmare, își schimbă orientarea față de câmpul  $H$ , adică se schimbă  $\mu_z$ . Variației lente a orientării momentului magnetic din teoria clasică îi corespunde în teoria cuantică variația în salt a acestei orientări și a proiecției  $\mu_z$ . În particular, în cazul unei orientări inițiale paralele cu  $H$ , momentul

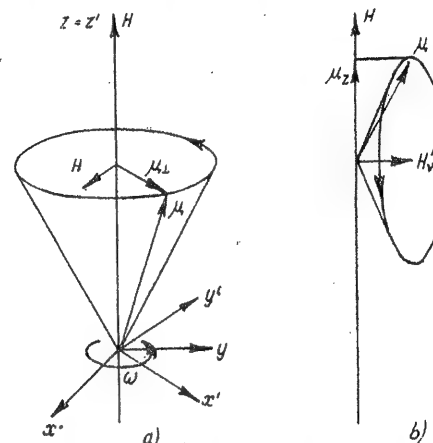


Fig. 14.13. — Acțiunea unui câmp magnetic transversal asupra momentului magnetic ce efectuează precesia: a — precesie în jurul câmpului  $H$ ; b — precesie suplimentară în jurul câmpului  $H'_y$ .

magnetic se schimbă treptat, pentru a lua o orientare antiparalelă. Pentru momentul de spin al electronului ( $s = 1/2$ ) corespunde tranziția cuantică de pe subnivelul  $m_s = 1/2$  pe subnivelul  $m_s = -1/2$ .

Există două moduri diferite de observare a rezonanței magnetice: măsurarea acțiunii radiației asupra unui fascicul molecular și măsurarea absorbției radiației de către substanță.

\* De exemplu, oscilația după axa  $x$ ,  $H_x = H_0 \cos \omega t$  poate fi descompusă în felul următor, adăugînd un câmp nul după direcția axei  $y$ :

$$\begin{aligned} H_x + iH_y &= H_x + i \cdot 0 = \left( \frac{H_0}{2} \cos \omega t + \frac{H_0}{2} \cos \omega t \right) + i \left( \frac{H_0}{2} \sin \omega t - \frac{H_0}{2} \sin \omega t \right) = \\ &= \frac{H_0}{2} (\cos \omega t + i \sin \omega t) + \frac{H_0}{2} (\cos \omega t - i \sin \omega t) = \frac{H_0}{2} e^{i\omega t} + \frac{H_0}{2} e^{-i\omega t}. \end{aligned}$$

Primul termen reprezintă câmpul magnetic ce se rotește dinspre axa  $x$  înspre axa  $y$  cu o viteză unghiulară  $\omega$ , iar cel de-al doilea termen — un câmp magnetic ce se rotește dinspre axa  $y$  înspre axa  $x$  cu o viteză unghiulară  $-\omega$ .

Primul procedeu constă în aceea că fasciculul de particule studiate (care au un moment magnetic), deviat într-un anumit mod în câmpuri magnetice constante (câmpuri care în acest scop se fac neomogene) și care ajunge într-un receptor înregistrator de particule, este supus acțiunii unei radiații din domeniul radiofrecvențelor. Dacă sub acțiunea câmpului magnetic al radiației se produc tranziții între subnivelele de despicare Zeeman, fapt

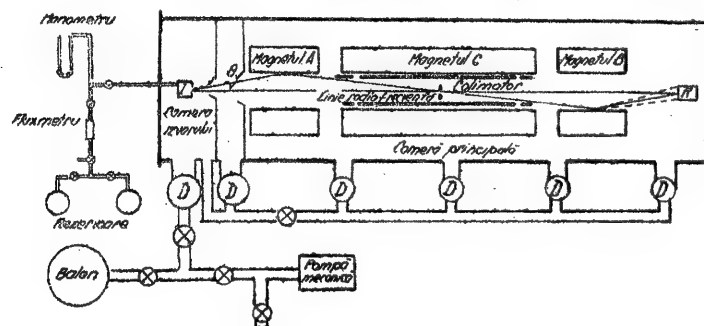


Fig. 14.14. — Schema instalației pentru studiul rezonanței magnetice în fascicule moleculare: I — izvor; R — receptor; D — pompe de difuziune.

care are loc în cazul rezonanței, adică în cazul coincidenței dintre frecvența câmpului radiației și frecvența tranziției, atunci particulele având o proiecție a momentului magnetic modificată ca urmare a tranziției deviază altfel și nu mai ating receptorul. În felul acesta se măsoară slăbirea intensității fasciculului de particule urmărite la frecvențele de rezonanță.

În figura 14.14 este prezentată o schemă tipică de instalație pentru studiul rezonanței magnetice în fascicule moleculare [42]. Fasciculul de particule, provenit din izvorul I, traversează câmpurile magnetice constante neomogene A și B (care deviază particulele în sensuri opuse și realizează focalizarea fasciculului), ajungând la receptorul R. Între magnetii A și B și magnetul C se creează un câmp omogen constant și în același timp un câmp magnetic perpendicular alternativ (cu o frecvență din domeniul radiofrecvențelor — câmpul radiației), care determină tranzițiile. Atunci când frecvența câmpului alternativ nu coincide cu frecvența tranzițiilor, la receptor ajunge un flux bine determinat de particule; în cazul în care frecvențele coincid, toate particulele pentru care proiecția momentului magnetic s-a schimbat ca urmare a tranzițiilor dintre subnivelele de despicare Zeeman sînt deviate în alt mod de către cel de-al doilea câmp neomogen B și nu ajung la receptor.

Este important că modificarea intensității fasciculului este proporțională cu numărul total al proceselor de tranziție de pe subnivelele inițiale, egal cu suma tuturor proceselor de absorbție și a tuturor proceselor de emisie forțată. De exemplu, în cazul despicării în câmp magnetic a nivelului cu

$J = 1$  (vezi fig. 14.12), variația intensității fasciculului se face atît pe seama tranzițiilor  $-1 \rightarrow 0$  și  $0 \rightarrow 1$  (absorbție), cît și pe seama tranzițiilor  $0 \rightarrow -1$  și  $1 \rightarrow 0$  (emisie). În cazul de față, probabilitățile tuturor acestor tranziții sînt aceleași.

Proprietățile relative ale tranzițiilor sînt date de formulele din tabela 14.1 (p. 450) pentru cazul  $J \rightarrow J$  și  $m \pm 1 \rightarrow m$ , care sînt valabile și pentru tranzițiile dintre subnivelele aceluiași nivel. De aceea în cazuri concrete putem utiliza tabela 14.4.

Metoda rezonanței magnetice în fascicule moleculare este extrem de sensibilă și permite să se atingă grade de precizie foarte mari. Avantajul important al metodei constă în aceea că se studiază acțiunea unui câmp de foarte înaltă frecvență asupra particulelor libere. Din punct de vedere experimental însă, metoda este destul de dificilă, deoarece experiențele cu fascicule moleculare, mai ales în câmpuri magnetice, sînt greoaie, în particular fiind necesară o tehnică de vid aparte.

O a doua metodă de observare a rezonanței magnetice constă în măsurarea absorbției radiofrecvențelor de către substanța așezată într-un câmp magnetic constant și omogen. Câmpul magnetic de frecvență foarte înaltă provoacă tranziții între subnivelele de despicare Zeeman; cu această ocazie au loc atît tranziții  $m \rightarrow m + 1$ , cît și tranziții  $m + 1 \rightarrow m$ , adică are loc atît absorbția, cît și emisia forțată. De exemplu, în cazul cel mai simplu de despicare Zeeman a nivelului cu  $J = 1/2$  (vezi fig. 14.12), avem tranzițiile  $-1/2 \rightarrow 1/2$  și  $1/2 \rightarrow -1/2$ . Absorbția observată reprezintă diferența dintre absorbție și emisie forțată, și coeficientul de absorbție, determinat experimental, se determină cu ajutorul formulei (5.98), care conține factorul  $\alpha = \frac{h\nu}{kT}$ , unde în cazul de față  $h\nu = E_{m_1} - E_{m_2}$  este

diferența dintre energiile subnivelelor de despicare Zeeman. Datorită sensibilității mari a metodelor radiotehnice moderne, rezonanța magnetică poate fi observată chiar pentru subnivele de despicare Zeeman foarte apropiate. Deși metoda experimentală este diferită, în principiu studiul absorbției radiofrecvențelor nu se deosebește de studiul absorbției în domeniul optic; totuși, metoda rezonanței magnetice în fascicule moleculare prezintă o particularitate, care constă în aceea că nu se măsoară radiația, ci modificarea stării particulelor supuse acțiunii radiației.

Din punctul de vedere al metodicii, studiul rezonanței magnetice prin metoda absorbției este mult mai simplu decît prin metoda fasciculelor moleculare și, în același timp, permite de asemenea să se atingă o putere de rezoluție mare și o precizie considerabilă a măsurărilor. Prin această metodă se studiază de obicei substanța în stările solidă și lichidă, fapt care permite, pe de o parte, să se tragă diverse concluzii cu privire la starea condensată a substanței, însă, pe de altă parte, necesită introducerea unei serii de corecții cu ocazia determinării proprietăților diverselor particule. Valorile momentelor magnetice determinate pentru particule care interacționează cu particule vecine pot diferi de valorile acestor momente corespunzătoare particulelor libere.



Observăm că, de cele mai multe ori, cu ocazia observării rezonanței magnetice nu se modifică frecvența radiației care determină tranzițiile, ci intensitatea câmpului magnetic constant în care se observă tranzițiile în cauză (prin metoda fasciculelor moleculare sau prin metoda absorbției). În felul acesta, pentru a satisface relația  $h\nu = \Delta E_m - \Delta E_{m-1} = g\mu_B H$ , se lasă  $\nu$  constant și se variază  $H$ . Ca urmare, spectrele nu se obțin în scara frecvențelor (sau a lungimilor de undă), ci în scara intensităților câmpului magnetic.

#### § 14.7. STUDIUL REZONANȚEI MAGNETICE ELECTRONICE PRIN METODA FASCICULELOR ATOMICE

Măsurările de rezonanță magnetică în fascicule atomice, care reprezintă un caz particular al fasciculelor moleculare \*, permit să se determine cu o precizie foarte mare, de ordinul sutimii de miime, momentele magnetice electronice ale atomilor în starea fundamentală. Un caz deosebit de simplu îl prezintă atomii cu un singur electron exterior  $s$ , pentru care nivelul fundamental este nivelul  $ns \ ^2S_{1/2}$  (atomii de hidrogen, atomii metalelor alcaline, de asemenea Cu, Ag și Au, vezi tabela 7.2). În cazul acestor atomi se observă tranzițiile  $-1/2 \rightarrow 1/2$  și  $1/2 \rightarrow -1/2$  (vezi fig. 14.12, p. 475), legate de variația orientării în câmp magnetic a momentului de spin al electronului. Rezultatul deosebit de important al experiențelor efectuate cu acești atomi (de asemenea și cu atomii în alte stări fundamentale, în particular în starea  $np \ ^2P_{1/2}$ ) este faptul că factorul  $g$ , pentru momentul magnetic de spin al electronului, se constată a fi diferit de valoarea 2 la care conduce teoria lui Dirac, cu alte cuvinte mărirea momentului magnetic apare ca nefiind egală cu magnetonul lui Bohr  $\mu_B$  (vezi (2.56)). Această anomalie a momentului magnetic al electronului este condiționată, așa cum s-a menționat în capitolul 6 (vezi p. 227), de corecțiile de radiație care pot fi găsite utilizând metodele electrodinamicii cuantice. Valoarea teoretică a momentului magnetic  $\mu_{el} = \frac{1}{2} g\mu_B$  al electronului cu luarea în considerare a corecțiilor de ordinul  $\alpha$  și  $\alpha^2$ , unde  $\alpha$  este constanta structurii fine (6.48), este [254 b]

$$\mu_{el} = \frac{g}{2} \mu_B = \left(1 + \frac{\alpha}{2\pi} - 0,328 \frac{\alpha^2}{\pi^2}\right) \mu_B = 1,0011596 \mu_B. \quad (14.68)$$

Măsurările precise ale despicării Zeeman pentru starea fundamentală  $1s \ ^2S_{1/2}$  a atomului de hidrogen prin metoda rezonanței magnetice în fascicul atomic conduc la valoarea [254], [42], [43]

$$\frac{g}{2} = \frac{\mu_{el}}{\mu_B} = 1,001146 \pm 0,000012, \quad (14.69)$$

\* În legătură cu terminologia, vezi nota de la p. 440.

apropiată de valoarea teoretică (14.68). Valoarea  $g/2$  concordă și mai bine cu (14.68), deoarece ea a fost găsită direct pentru electroni liberi (vezi (14.81), p. 488). O asemenea concordanță, alături de concordanța dintre valoarea teoretică și cea experimentală a deplasării nivelului  $S$  pentru starea  $n = 2$  a atomului de hidrogen (vezi p. 231), constituie principala verificare a corectitudinii concluziilor electrodinamicii cuantice, obținute pe baza luării în considerare a corecțiilor de radiație.

Valoarea experimentală a factorului  $g/2$  pentru  $H^1$  este  $1,001128 \pm 0,000012$ , pentru  $D^2$   $1,001128 \pm 0,000030$ , pentru  $He^4$   $1,001117 \pm 0,000020$ , pentru  $Li^6$  și  $Li^7$   $1,00114 \pm 0,00012$ , adică în toate cazurile corecția se obține aproximativ egală cu  $\frac{\alpha}{2\pi} = 0,00116$ . Trebuie luată

în considerare variația relativistă a masei electronului legat în atomul de hidrogen în comparație cu electronul liber. Această variație a masei reprezintă  $1,8 \cdot 10^{-6}$  și dă corecția  $+0,000018$ , ceea ce conduce la valoarea (14.69), corespunzătoare electronului liber.

Calculul teoretic al valorii  $g/2$  pentru  $He^4$  în starea fundamentală  $^4S_1$  conduce la valoarea  $1,0011044$ , ceea ce de asemenea concordă bine cu valoarea experimentală dată mai sus,  $1,001117 \pm \pm 0,000020$ .

Utilizând metoda rezonanței magnetice în fascicule atomice, putem studia tabloul despicării Zeeman a nivelelor de energie nu numai în câmpuri slabe, ci și în câmpuri intermediare și intense. În principiu, o dată cu radiația de despicare Zeeman a nivelelor fundamentale ale atomilor se poate studia și tabloul de despicare al nivelelor excitate dacă în fascicul se creează o concentrație suficientă a unor asemenea atomi. O asemenea cercetare a fost efectuată de către Lamb și colaboratorii săi cu ocazia studiului deplasării nivelelor  $S$  ([248], vezi § 6.8); studiul despicării Zeeman a nivelelor cu  $n = 2$  a fost acela care a permis să se determine cu mare precizie valoarea acestei deplasări.

Particularitatea despicării Zeeman a nivelelor excitate ale atomului de hidrogen constă în aceea că există nivele apropiate cu valori diferite ale lui  $l$ . Pentru  $n = 2$  avem nivelele  $2s \ ^2S_{1/2}$ ,  $2 \ ^2P_{1/2}^0$  și  $2 \ ^2P_{3/2}^0$  (vezi fig. 6.14, p. 228). Se constată că mărirea despicării în câmpuri magnetice de ordinul câtorva mii de gauss este de același ordin de mărime ca distanțele dintre nivelele  $^2P_{1/2}^0$  și  $^2P_{3/2}^0$ . Tabloul de despicare a nivelelor  $n = 2$  este prezentat în figura 14.15. Nivelul par  $^2S_{1/2}$  se despică independent de nivelele impare  $^2P_{1/2}^0$  și  $^2P_{3/2}^0$  pentru care are loc cazul de despicare în câmpuri intermediare, corespunzător porțiunii de mijloc a figurii 14.11. În cazul considerat, această despicare poate fi calculată cu ușurință ținând seama de interacțiunea reciprocă a două nivele cu  $m = 1/2$  și a două nivele cu  $m = -1/2$ . În total avem două nivele pare cu  $m = 1/2$  și  $m = -1/2$ , notate cu  $\alpha$  și  $\beta$ , și șase nivele impare cu  $m = 3/2$ ,  $1/2$ ,  $-1/2$ ,  $-3/2$  (de la  $^2P_{3/2}^0$  și  $m = 1/2$ ,  $-1/2$  (de la  $^2P_{1/2}^0$ ), notate cu  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ ,  $e$  și  $f$ . Spre deosebire de cazul tranzițiilor dintre subnivelele aceluiași nivel, posibile doar în cazul unei radiații magnetice de dipol, între subnivelele nivelelor  $^2S$  și  $^2P^0$ , de paritate diferită, sînt posibile tranziții de dipol electrice obișnuite, cu regula de selecție  $\Delta m = 0, \pm 1$ , ca și în cazul despicării liniilor spectrale în domeniul optic al spectrului. Tranzițiile forțate cu  $\Delta m = 0$  sînt provocate de câmpul electric de frecvență foarte înaltă paralel cu câmpul

magnetic constant, iar tranzițiile cu  $\Delta m = \pm 1$  de un câmp perpendicular pe câmpul magnetic constant. În conformitate cu regulile de selecție sînt posibile tranzițiile

$$\left. \begin{aligned} \Delta m = 0 & \quad \alpha - e, \alpha - b; & \beta - f, & \beta - c, \\ \Delta m = \pm 1 & \quad \alpha - f, \alpha - c, \alpha - a; & \beta - e, & \beta - d, \beta - b. \end{aligned} \right\} \quad (14.70)$$

În experiențele lui Lamb, atomii de hidrogen din fascicul se excitau, așa

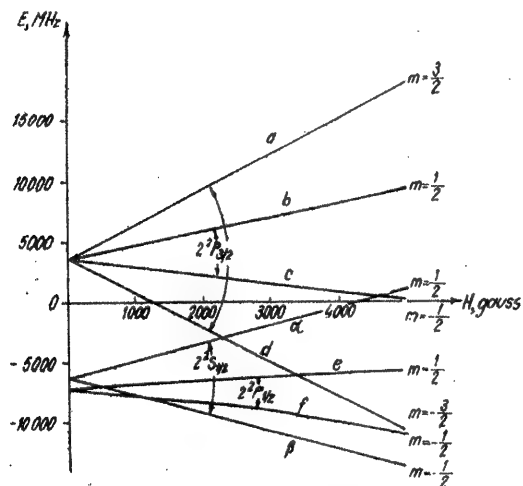


Fig. 14.15. — Despicarea în câmp magnetic a nivelului  $n = 2$  a atomului de hidrogen.

cum s-a indicat în § 6.8, prin șoc electronic. Atomii aflați în stările excitate  $2^1P_{1/2}$  și  $2^3P_{3/2}$  emit imediat ca urmare a tranzițiilor optice pe nivelul fundamental  $1^2S_{1/2}$ , iar atomii aflați în stare excitată  $2^3S_{1/2}$  sînt meta-stabili și se mențin într-un număr apreciabil în fasciculul care pătrunde în câmp magnetic. În același timp, atomii aflați pe subnivelul  $\beta$  ( $m = -1/2$ ) se constată a fi mai puțin stabili decît pe subnivelul  $\alpha$  ( $m = 1/2$ ) ca urmare a posibilității de realizare a tranzițiilor neradiative pe subnivelul  $e$  (sub acțiunea câmpului electric perpendicular) \*, cu care subnivelul  $\beta$  se intersectează aproximativ pentru  $H = 540$  de gauss. Drept rezultat, fasciculul atomic devine polarizat: practic, el conține numai atomi în starea  $\alpha$  ( $2^3S_{1/2}$ ,  $m = 1/2$ ). Măsurarea riguroasă a frecvențelor tranzițiilor  $\alpha - e$

\* În baza legii inducției, un asemenea câmp acționează asupra particulelor rapide care străbat câmpul magnetic. În legătură cu tranzițiile neradiative ce se fac sub acțiunea unui câmp electric, vezi capitolul 15 (p. 501).

și  $\alpha - f$  (emisie forțată) într-un câmp  $H = 1 \cdot 160$  de gauss pentru hidrogen (frecvența tranziției 2 195 MHz) și într-un câmp de 704 gauss pentru deuteriu (frecvența tranziției 2 395 MHz) a permis să se găsească valorile exacte (6.87) pentru deplasarea nivelului S. Pe baza măsurării frecvenței tranziției  $\alpha - a$  (absorbție) într-un câmp de 630 de gauss (frecvența tranziției 10 795 MHz) s-a găsit pentru deuteriu valoarea (6.88) la diferenței de energie  $2^2P_{3/2}^0 - 2^3S_{1/2}$ . Menționăm că în afară de tranzițiile de dipoli electrici a putut fi observată și tranziția de dipol magnetic  $\alpha - \beta$ , sub forma unui maxim de rezonanță foarte ascuțit care s-a utilizat pentru calibrarea câmpului magnetic; în baza formulelor (14.4) și (14.68), frecvența acestei tranziții este aproximativ

$$\Delta E_{1/2} - \Delta E_{-1/2} = g \mu_B H = 2 \left( 1 + \frac{\alpha}{\pi} \right) \mu_B H. \quad (14.71)$$

Tranzițiile dintre subnivelul  $\alpha$  al nivelului  $2^3S_{1/2}$  și subnivelele  $e$ ,  $f$  și  $a$  ale nivelelor  $2^1P_{1/2}$  și  $2^3P_{3/2}$  sînt mult mai puțin pronunțate, din cauza lărgimii naturale mari a nivelelor P, lărgime legată de tranzițiile optice permise

$$2^2P_{3/2}^0 - 1^2S_{1/2} \text{ și } 2^2P_{1/2}^0 - 1^2S_{1/2},$$

care se produc cu probabilități apreciabile. În conformitate cu tabela 6.6 (p. 218), această probabilitate este de  $6,25 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ , ceea ce, în baza formulei (4.128), dă o lărgime a nivelelor egală cu

$$\Delta \nu = \frac{A}{2\pi} = \frac{6,25 \cdot 10^8}{6,28} \text{ s}^{-1} \approx 100 \text{ MHz}. \quad (14.72)$$

Din cauza structurii hiperfine, această lărgime se mărește și mai mult. Însă, datorită simetriei conturului liniei, se reușește să se determine cu o precizie apreciabilă valoarea intensității maxime (prin introducerea unor mici corecții pentru mica asimetrie existentă), fapt care permite să se găsească valorile exacte ale frecvențelor tranzițiilor.

#### § 14.8. STUDIUL REZONANȚEI MAGNETICE ELECTRONICE PRIN METODA ABSORBȚIEI

O metodă de absorbție destul de importantă este metoda rezonanței paramagnetice electronice (RPE), denumită de multe ori pur și simplu rezonanță paramagnetică. Rezonanța paramagnetică electronică, descoperită de Zavoiski (vezi mai înainte, p. 440), se observă în domeniul micro-undelor din spectrul radiofrecvențelor ca urmare a faptului că distanțele dintre nivelele vecine ale despicării Zeeman sînt de ordinul  $\mu_B H$  și în câmpuri de ordinul miilor de gauss reprezintă fracțiuni de  $\text{cm}^{-1}$  (vezi (14.6)). Cauza care condiționează simultan atât absorbția, cît și paramagnetismul substanței este orientarea momentelor magnetice electronice de către câmpul magnetic

exterior. În cazul echilibrului termic, populația subnivelelor de despicare Zeeman se determină cu ajutorul formulei lui Boltzman (5.10) \*

$$n_m = n_0 A e^{-\frac{\Delta E_m}{kT}} = n_0 A e^{-\frac{\mu_z H}{kT}} = n_0 A e^{-\frac{\mu_B g_m H}{kT}} \quad (14.73)$$

unde  $\Delta E_m$  este energia suplimentară în cîmp magnetic (vezi (14.1) și (14.8)),  $n_0$  este numărul particulelor, iar  $A$  o constantă (ce se determină din condiția că numărul total al particulelor pe toate nivelele să fie  $n_0$ ). Ca urmare a unei populări ceva mai mari a nivelelor cu valori mai mici ale lui  $m$ , în cîmp magnetic substanța (în cazul  $\mu \neq 0$ ) are un moment magnetic rezultat, adică se magnetizează. Datorită aceleiași cauze, numărul tranzițiilor  $m \rightarrow m+1$ , adică numărul proceselor de absorbție este mai mare decît numărul tranzițiilor  $m+1 \rightarrow m$ , adică decît numărul proceselor de emisie forțată; acest fapt conduce la valoarea diferită de zero a coeficientului de absorbție (vezi formula (5.68) și formulele (5.84), (5.91) și (5.98) care rezultă din ea); coeficient care determină absorbția observată experimental și care reprezintă diferența dintre absorbție și emisia forțată. În conformitate cu (5.98), coeficientul de absorbție pentru tranziția  $m \rightarrow m+1$  este

$$\kappa_\nu = \frac{1}{c} h \nu n_m \frac{h \nu}{kT} B_{m, m+1}(\nu), \quad (14.74)$$

unde  $B_{m, m+1}(\nu)$  este probabilitatea de absorbție pentru radiația magnetică de dipol. În domeniul microundelor, coeficienții de absorbție sînt suficient de mari pentru a putea fi măsurați chiar în cazul unor concentrații relativ mici ale particulelor paramagnetice.

Ordinul de mărime al probabilității  $B_{m, m+1}(\nu)$  a tranziției de pe sub-nivelul  $m$  pe subnivelul  $m+1$  se poate evalua cu ușurință și, pornind de la această evaluare, se poate găsi ordinul de mărime al coeficientului de absorbție.

În formula (14.74) intervine probabilitatea spectrală de absorbție raportată la unitatea intervalului de frecvență, egală, în conformitate cu (5.126), cu

$$B_{m, m+1}(\nu) = \frac{B_{m, m+1}}{\Delta \nu} \quad (14.75)$$

unde  $B_{m, m+1}$  este probabilitatea integrală de absorbție, iar  $\Delta \nu$  lărgimea liniei spectrale corespunzătoare tranziției  $m \rightarrow m+1$ . Exprimînd  $B_{m, m+1}$  prin momentul magnetic al tranziției cu ajutorul formulelor (4.8) și (4.73), obținem ( $g_m = g_{m+1} = 1$ )

$$\begin{aligned} B_{m, m+1}(\nu) &= \frac{1}{\Delta \nu} \frac{c^3}{8\pi h \nu^3} A_{m+1, m} = \\ &= \frac{1}{\Delta \nu} \frac{c^3}{8\pi h \nu^3} \frac{64\pi^4}{3hc^3} \nu^3 |\mu_{m, m+1}|^2 = \frac{1}{\Delta \nu} \frac{8\pi^3}{3h^2} |\mu_{m, m+1}|^2. \end{aligned} \quad (14.76)$$

\* Se ține seama de faptul că ponderea statistică a tuturor subnivelelor este aceeași și egală cu 1 (în cîmp magnetic degenerarea se ridică). În (14.73) energia se consideră față de nivelul nedespăcat  $\Delta E_m = 0$ .

Ca ordin de mărime, momentul magnetic al tranziției este egal cu magnetonul lui Bohr  $\mu_B$ , adică  $|\mu_{m, m+1}|^2 \approx 10^{-40}$  erg/gauss (vezi (2.47)). În cazul unei lărgimi a liniei de ordinul a  $10^8$  Hz (adică  $\frac{\Delta \nu}{\nu} = 1/100$  pentru  $\nu = 10^{10}$  Hz),

$$B_{m, m+1}(\nu) \approx \frac{8 \cdot 30 \cdot 10^{-40}}{10^8 \cdot 3 \cdot 6,6^2 \cdot 10^{-54}} \approx 2 \cdot 10^6, \quad (14.77)$$

și pentru coeficientul de absorbție (14.74), luînd  $\frac{\nu}{c} = \frac{10^{10}}{3 \cdot 10^{10}} = \frac{1}{3}$ ;  $\frac{h \nu}{kT} \approx \frac{1/3 \text{ cm}^{-1}}{200 \text{ cm}^{-1}} \approx 1,6 \cdot 10^{-3}$  pentru  $T = 300^\circ \text{K}$  (vezi (5.31)), găsim

$$\kappa_\nu \approx \frac{1}{3} \cdot 6,6 \cdot 10^{-27} n_m \cdot 1,6 \cdot 10^{-3} \cdot 2 \cdot 10^6 \approx 10^{-23} n_m. \quad (14.78)$$

Considerînd că  $n_m$  este egal cu numărul particulelor din unitatea de volum pentru un mediu condensat (avînd ordinul de mărime  $10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ), obținem  $\kappa_\nu \approx 10^{-1}$ ; coeficientul de absorbție este deci destul de mare. O dată cu micșorarea lărgimii liniei, acest coeficient crește în mod corespunzător.

Introducînd secțiunea transversală  $\sigma$  pentru absorbție în baza formulei  $\kappa = \sigma n_0$ , unde  $n_0$  este numărul particulelor absorbante (vezi (5.86)) \*, obținem pentru  $\sigma$ , ca ordin de mărime, valoarea  $10^{-23} \text{ cm}^2$ .

Utilizînd cele mai sensibile instalații moderne pentru studiul rezonanței paramagnetice și situîndu-ne în condiții favorabile, se reușește să se pună în evidență absorbția în probe care conțin  $10^{11}$  particule absorbante [262].

Cel mai simplu caz de rezonanță paramagnetică se obține atunci cînd atomii absorbantă au un moment orbital nul și un singur electron cu spin necompensat care dă un moment de spin  $S = s = 1/2$ . Acest caz se realizează pentru atomii sau ionii cu un singur electron exterior  $s$  (starea fundamentală  $^2S_{1/2}$ , vezi figurile 6.1 și 8.3–8.7). Ca și în cazul rezonanței magnetice în fascicule atomice, în cîmp magnetic au loc tranzițiile  $-1/2 \rightarrow 1/2$  și  $1/2 \rightarrow -1/2$  (absorbția și emisia forțată, vezi fig. 14.12). Spre deosebire de rezonanța magnetică în fascicule atomice, intensitatea singurei linii ce se obține este determinată de diferența dintre absorbție și emisia forțată (și nu de suma acestora).

Un caz analog are loc și pentru sisteme atomice mai complicate, cum ar fi radicalii liberi (nestabili din punct de vedere chimic), care se

\* Dacă pentru particulele absorbante există un singur nivel fundamental cu un grad de degenerescență  $g_J = 2J + 1$ , atunci pentru  $\frac{\Delta E}{kT} \ll 1$  constanta  $A$  din (14.73) este egală

cu  $1/g_J$  și  $n_m \approx n_0/g_J = \frac{n_0}{2J+1}$ , adică  $n_m$  și  $n_J$  au un același ordin de mărime.

formează ca produse intermediare în reacții chimice și care au un singur electron, cu spin necompensat. De regulă, moleculele obișnuite, chimic stabile, au un număr par de electroni care formează învelișuri moleculare complete și au momente mecanice totale nule (vezi p. 944). Spre deosebire de acestea, radicalii liberi au un moment mecanic electronic total  $J = s = 1/2$  și, în mod corespunzător, un moment magnetic total  $\mu_s = \mu_B$  (vezi (2.56)), și acești radicali pot fi ușor depistați prin metoda rezonanței paramagnetice [101] dacă concentrația lor nu este prea mică.

În cazul atomilor care au în starea fundamentală un moment electronic diferit de zero și care nu este un moment de spin pur, se obține o deosebire substanțială între studiul rezonanței magnetice în fascicule atomice și studiul rezonanței paramagnetice. Dat fiind că rezonanța paramagnetică se studiază de obicei pe substanțe în stare condensată, atomii absorbantă nu pot fi considerați liberi, ca în cazul rezonanței magnetice în fascicule atomice. Chiar atunci când atomul nu intră în componența moleculei (ceea ce în particular are loc în cazul ionilor paramagnetici din cristale), nivelul lui fundamental se despică în câmpul electric creat de particulele înconjurătoare și despicarea Zeeman este alta decât pentru atomul liber \*. Analiza problemei rezonanței paramagnetice în asemenea cazuri necesită o considerare preliminară a interacțiunii dintre particula absorbantă și particulele înconjurătoare. Interacțiunile dintre particule se resimt în mod substanțial asupra conturului liniilor de rezonanță paramagnetică. Actualmente, rezonanța paramagnetică constituie una dintre metodele efective de studiu al interacțiunii dintre particule în sisteme condensate și în general a structurii unor asemenea sisteme, atât în starea solidă, cât și în cea lichidă.

Un caz aparte de rezonanță paramagnetică îl constituie absorbția magnetică de rezonanță observată la metale, determinată de electronii de conductibilitate („electroni liberi”) și condiționată de spinii acestora [259]. Ca și în cazul stării  $ns^2S_{1/2}$  a atomilor, mărimea despicării este  $2\mu_B H$ . Cum pătrunderea câmpului magnetic în metal este condiționată de efectul pelicular, rolul esențial îl joacă difuzia electronilor înspre regiunea efectului pelicular și dinspre această regiune; această difuzie poate fi luată în considerare pe cale teoretică.

Rezonanța feromagnetică ce se observă în corpurile feromagnetice (vezi p. 440) reprezintă un caz particular al rezonanței magnetice electronice de spin. Ea este legată de interacțiunea de spin a particulelor în corpurile feromagnetice și prezintă interes din punctul de vedere al studiului acestui tip de interacțiuni.

Pînă în prezent am analizat rezonanța magnetică condiționată de existența la particule a unui moment magnetic permanent, care se orientează în câmp magnetic și, în consecință, condiționează despicarea observată a nivelelor. Pentru electronii liberi este posibilă și o rezonanță magnetică condiționată de mișcarea lor în câmp magnetic după traiectorii circulare,

\* Pentru cazul considerat mai sus al atomilor și ionilor aflați în starea fundamentală  $sS_{1/2}$  o asemenea despicare nu are loc, în baza teoremei lui Kramers; amănunte vezi mai jos, § 15.1 p. 491).

mișcarea orbitală. Acest gen de rezonanță, legat de diamagnetismul electronilor liberi, poartă denumirea de *rezonanță ciclotronică*.

Un electron care se mișcă într-un câmp magnetic cu o viteză  $v$  descrie, după cum se știe (ca și orice particulă încărcată \*), o traiectorie circulară într-un plan perpendicular pe câmpul magnetic. Raza  $r$  a acestei traiectorii (fig. 14.16) se determină din condiția de egalitate dintre mărimea  $m_e \frac{v^2}{r}$  a forței centripete și mărimea  $\frac{evH}{c}$  a forței lui

Lorentz  $-\frac{e}{c} [\mathbf{vH}]$ , adică din condiția  $m_e \frac{v^2}{r} = \frac{e}{c} vH$ .

De aici se obține viteza unghiulară de mișcare după o traiectorie circulară, egală cu  $\omega = \frac{v}{r} = \frac{eH}{m_e c}$  și frecvența corespunzătoare (vezi (2.46) este

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{eH}{2\pi m_e c} = \frac{2\mu_B H}{h}. \quad (14.79)$$

Mișcarea circulară în planul  $xy$  perpendicular pe câmpul magnetic poate fi descompusă în două mișcări armonice liniare de vibrație după axele  $x$  și  $y$ , a căror cuantificare dă valorile posibile ale energiei (vezi [145], [146]):

$$E_n = h\nu \left( n + \frac{1}{2} \right) = \frac{ehH}{2\pi m_e c} \left( n + \frac{1}{2} \right) = 2\mu_B H \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad (14.80)$$

( $n = 0, 1, 2, \dots$ ).

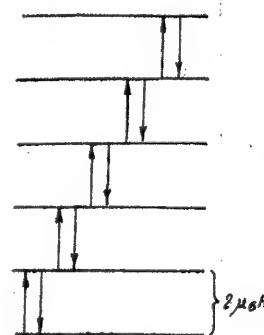


Fig. 14.17. — Nivelele de energie pentru electroni liberi în câmp magnetic.

În felul acesta, în locul nivelelor continue ale electronilor liberi se obțin nivele discrete, între care distanța este  $2\mu_B H$  (fig. 14.17). Existența unei asemenea cuantificări conduce la diamagnetismul electronilor liberi.

Acest gen de diamagnetism este denumit de obicei diamagnetismul Landau; în 1930 Landau a demonstrat teoretic [204] că, în conformitate cu teoria cuantică, electronii liberi condiționează diamagnetismul, spre deosebire de teoria clasică, în care diamagnetismul electronilor liberi nu există.

Între nivelele electronilor liberi în câmp magnetic sînt posibile tranziții cu variația numărului cuantic  $n$  a oscilatorului cu  $\pm 1$ . Acestea sînt tranziții electrice de dipol obișnuite, corespunzătoare componentei momentului de dipol perpendiculară pe câmp și, prin urmare, tranziții care au loc sub acțiunea câmpului electric alter-

\* În particular, ca și particulele grele încărcate din ciclotron, de unde și denumirea de rezonanță ciclotronică.



nativ de frecvență  $\nu$  perpendicular pe câmpul magnetic [constant. Tranzițiile forțate de acest tip (rezonanța ciclotronică) se obțin atunci când frecvența câmpului electric (de radiofrecvență), perpendicular pe câmpul magnetic constant, coincide cu frecvența tranziției.

Din punct de vedere clasic avem o radiație de frecvență  $\nu$ , definită de formula (14.79) și egală cu  $\frac{eH}{2\pi m_e c}$ . Într-un sistem de coordonate care

se rotește cu viteza unghiulară  $\omega = 2\pi\nu = \frac{eH}{m_e c}$  egală cu dublul vitezei unghiulare (2.69) a precesiei Larmor, electronul este în repaus și asupra lui nu acționează câmpul magnetic  $H$ . În felul acesta, pentru electroni liberi în câmp magnetic ia naștere o precesie a cărei frecvență este egală cu dublul frecvenței precesiei Larmor.

Rezonanța ciclotronică se reușește să se observe în cazul electronilor lenți în domeniul de microunde al spectrului. Măsurarea ei permite să se determine frecvența ciclotronică (14.79). Într-un câmp magnetic dat se poate măsura raportul dintre frecvența rezonanței magnetice pentru momentul magnetic cercetat, proporțional cu mărimea  $\mu$  a acestui moment (vezi (2.59)) și frecvența ciclotronică, care se exprimă prin intermediul magnetonului lui Bohr  $\mu_B$ , cu alte cuvinte din punctul de vedere al reprezentărilor intuitive putem măsura raportul dintre frecvența precesiei momentului magnetic studiat și frecvența precesiei electronilor liberi. Cu această ocazie se obține în mod direct valoarea momentului magnetic în magnetoni Bohr  $\mu_B$ . Printr-un procedeu similar a fost măsurat cu foarte mare precizie momentul magnetic al protonului [268].

Pentru electroni liberi s-a reușit să se măsoare foarte precis anomalia momentului magnetic al electronului după diferența dintre frecvența precesiei spinului electronic și frecvența rezonanței ciclotronice (pentru  $g = 2$ , aceste frecvențe coincid și au valoarea (14.79)). Măsurările s-au efectuat în condițiile unei duble împrăstieri (pe o foiță de aur) a fasciculului electronic în câmp magnetic și au dat valoarea [268 a]

$$\frac{g}{2} = \frac{\mu_{el}}{\mu_B} = (1,0011609 \pm 0,0000024), \quad (14.81)$$

în acord perfect cu (14.68).

Conform ideii lui Dorfman [260], rezonanța ciclotronică poate fi realizată în cazul electronilor de conductibilitate din metale și semiconductoare. În acest caz, în formula (14.79), în locul masei reale a electronului  $m_e$  intră masa efectivă  $m_e^*$ , distanța dintre nivele în câmp magnetic se micșorează de  $\frac{m_e^*}{m_e}$  ori și pe baza frecvenței rezonanței se poate determina valoarea masei efective. Rezonanța ciclotronică se reușește să se observe în cazul semiconductoarelor (în cristale de siliciu și germaniu) și, mai mult decât atât, nu numai pentru electroni, ci și pentru găuri [261].

## Efectul Stark

### § 15.1. CARACTERISTICILE GENERALE ALE EFECTULUI STARK

Alături de studiul despicării nivelelor de energie și a liniilor spectrale în câmp magnetic, o importanță considerabilă prezintă și studiul despicării lor în câmp electric, *efectul Stark*. Un interes deosebit îl prezintă atât studiul efectului Stark pentru atomi și molecule aflați într-un câmp electric exterior, cât și studiul despicării prin efect Stark a nivelelor de energie ale particulelor aflate în câmpul electric creat de particulele înconjurătoare. În particular, o asemenea despicare se obține pentru ionul dintr-un corp solid sau lichid. Despicarea prin efect Stark constituie și una dintre cauzele de lărgire a liniilor atomice și moleculare în gaze, fapt despre care s-a pomenit în capitolul 5 (vezi p. 187).

Despicarea liniilor spectrale ale hidrogenului într-un câmp electric exterior a fost descoperită în 1913 de către Stark [179]. Utilizându-se teoria lui Bohr, efectul Stark — în cazul atomilor de hidrogen — a fost explicat de către Einstein și Schwarzschild [181], [180]. Rezultatele principale ale acestor calcule au fost confirmate ulterior de mecanica cuantică, în baza căreia se reușește să se calculeze complet efectul Stark. Despicarea prin efect Stark a nivelelor de energie ale ionilor din cristale a fost studiată teoretic în lucrarea lui Bethe [202] și într-o serie de lucrări ulterioare (pentru trimeri vezi [15]); problema se reduce la calculul despicării nivelelor în câmpuri electrice de o anumită simetrie, create de particulele care înconjură ionul; simetria acestor câmpuri este legată de simetria cristalului. Într-un mare număr de lucrări consacrate teoriei lărgirii liniilor spectrale cu ocazia ciocnirilor se analizează despicarea prin efect Stark condiționată de interacțiunile electrostatice dintre particule (vezi, de exemplu, [183], [24], [24 a]).

În paragraful de față vom analiza principalele particularități ale efectului Stark, în paragrafele următoare se va trata despicarea prin efect Stark a nivelelor de energie și a liniilor spectrale atomice într-un câmp electric omogen, iar în ultimul paragraf al acestui capitol se va discuta lărgirea liniilor spectrale ca urmare a efectului Stark.

Nu vom discuta probleme de despicare a nivelelor de energie ale ionilor în câmpuri electrice de o anumită simetrie, deoarece acestea fac parte din spectroscopia sistemelor condensate.

De asemenea, nu ne vom opri aici asupra tranzițiilor din domeniul frecvențelor radio dintre subnivelele de despicare Stark — rezonanța electrică, care nu poate fi observată la molecule posesoare de momente permanente de dipol; aceste probleme vor fi tratate în capitolul consacrat spectrelor moleculare de rotație (vezi capitolul 19, p. 672).

În câmp electric omogen cu o simetrie axială se păstrează cuantificarea proiecției momentului cinetic, și de aceea, ca și în câmp magnetic, își păstrează sensul numărului cuantic magnetic  $m$ , care determină valoarea acestei proiecții. Totuși, deosebirea esențială constă în aceea că într-un câmp electric omogen energia suplimentară depinde numai de valoarea absolută  $|m|$  a numărului cuantic  $m$ . De aceea stările cu același  $|m|$  sînt degenerare. Ca urmare, are loc o despicare a nivelului cu o valoare întreagă dată  $J$  în subnivele cu valori :

$$|m| = 0, 1, 2, \dots, J \quad (J \text{ întreg}), \quad (15.1)$$

adică în  $J + 1$  subnivelele, și a nivelului cu valoarea *semiîntreagă* dată a lui  $J$ , în subnivele avînd valorile

$$|m| = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots, J \quad (J \text{ semiîntreg}) \quad (15.2)$$

adică în  $1/2 (2J + 1) = J + 1/2$  subnivele.

În felul acesta, despicarea nu este completă. Toate subnivelele sînt dublu degenerare, în afară de nivelul cu  $m = 0$  pentru valori întregi ale lui  $J$ , și fac parte din tipurile de simetrie dublu degenerare ale grupului  $C_{\infty v}$  (vezi p. 90).

Așa cum s-a indicat în capitolul 3 (vezi p. 77), deosebirea dintre un câmp electric omogen și un câmp magnetic omogen constă în aceea că ele au o simetrie suplimentară diferită. Un câmp electric nu se schimbă cu ocazia ogîndirii în planul  $\sigma_v$  care trece prin direcția cîmpului, și aceasta conduce, așa cum s-a arătat pe exemplul atomului de hidrogen (vezi p. 92), la o degenerare dublă. Funcțiile de undă  $\psi_m$  și  $\psi_{-m}$  se constată a fi legate indisolubil între ele, formînd, din punctul de vedere al teoriei grupurilor, o reprezentare ireductibilă a grupului  $C_{\infty v}$ .

Din punctul de vedere al reprezentărilor intuitive, existența unei duble degenerări se poate ușor explica prin aceea că cîmpul electric modifică în același mod traiectoriile de mișcare ale particulelor încărcate, indiferent de direcția lor de rotație în jurul direcției cîmpului, adică indiferent de sensul proiecției momentului cinetic. În particular, pentru mișcarea orbitală a electronilor în atomi este indiferent faptul dacă proiecția  $m_l$  a momentului orbital este pozitivă sau negativă. În această privință există o deosebire față de cazul cîmpului magnetic, în care un sistem de sarcini electrice efectuează o mișcare de precesie în jurul direcției cîmpului și două direcții de rotații opuse sînt neechivalente.

Într-un câmp electric neomogen poate avea loc despicarea unui nivel cu  $J$  dat într-un număr de componente diferit de numărul componentelor din cazul unui câmp electric omogen. Acest număr depinde de simetria cîmpului și poate fi atît mai mare, cît și mai mic decît în cazul cîmpului omogen. În cazul valorilor întregi ale lui  $J$ , pentru o simetrie joasă a cîmpului electric neomogen este posibilă o despicare completă a nivelelor, ca și

în câmp magnetic omogen. Pentru un  $J$  semiîntreg însă, în particular pentru toți atomii cu un număr impar de electroni (vezi p. 298), într-un câmp electric arbitrar se conservă, așa cum a stabilit-o Kramers, dubla degenerare.

Teorema demonstrată de el cu privire la existența dublei degenerări a nivelelor unui sistem cu un număr impar de electroni aflat într-un câmp electric arbitrar poartă denumirea de *teorema lui Kramers*, iar degenerarea însăși *degenerare Kramers*.

Kramers a dovedit existența unei asemenea degenerări într-un sistem care conține un număr impar de electroni, analizînd proprietățile funcțiilor de spin pentru sisteme cu un număr par și impar de electroni [205]. Același rezultat a fost obținut apoi de Wigner din considerarea simetriei sistemelor atomice față de inversarea semnului timpului (simetria temporară, despre care s-a vorbit în capitolul 3; vezi p. 75).

Din existența degenerării Kramers rezultă că numărul subnivelelor într-un câmp electric omogen pentru nivele cu  $J$  semiîntreg egal cu  $J + 1/2$  este cel maxim posibil și în cazul oricărui câmp electric. În cazul particular  $J = 1/2$  (de exemplu pentru nivelele  $^2S_{1/2}$ ), despicările nu au loc în general. Dimpotrivă, pentru nivele cu  $J$  întreg într-un câmp electric arbitrar, este posibilă despicarea în  $2J + 1$  subnivele nedegenerate și nu în  $J + 1$  subnivele.

Să analizăm acum problema dependenței despicării prin efect Stark de intensitatea cîmpului electric, cum și mărirea acestei despicări. Ne vom limita aici la cazul cîmpului electric omogen.

Energia suplimentară a sistemului care are un moment de dipol  $\mathbf{P}$  într-un câmp electric de intensitate  $\mathcal{E}$  este

$$V = -(\mathbf{P}\mathcal{E}). \quad (15.3)$$

Expresia (15.3) pentru energia suplimentară în câmp electric este analogă expresiei (14.1) pentru energia suplimentară în câmp magnetic. Spre deosebire însă de momentul magnetic (momentul magnetic de dipol), momentul de dipol (momentul electric de dipol) nu se cuantifică și starea dată a sistemului atomic se caracterizează prin valoarea medie a acestui moment. Pentru sisteme atomice care au un centru de simetrie, valoarea medie a momentului de dipol în orice stare este nulă. Din categoria unor asemenea sisteme fac parte toți atomii și toate moleculele care au un centru de simetrie. De aceea atomii nu au un moment de dipol. Doar pentru molecule care nu au un centru de simetrie și au o simetrie suficient de joasă, momentul de dipol poate fi diferit de zero (vezi § 18.6, p. 620).

Pentru  $\mathbf{P} = 0$  energia suplimentară (15.3) în câmp electric se anulează. Pentru  $\mathbf{P} \neq 0$  se obține o energie suplimentară, proporțională cu intensitatea cîmpului electric: efectul Stark *liniar*; pentru molecule care au un moment de dipol, acest fenomen va fi analizat în capitolul 19\*.

Am vorbit despre un moment de dipol *permanent* pe care îl are un sistem atomic în lipsa cîmpului electric. Trebuie însă avut în vedere faptul că orice sistem de sarcini electrice situate în câmp electric are și un moment

\* Tot acolo se va trata pentru aceste molecule și rezonanța electrică despre care s-a pomenit la începutul paragrafului (vezi p. 489).

de dipol condiționat de polarizarea electrică a sistemului. Un asemenea moment de dipol *indus* (în cazul unor câmpuri nu prea intense) este proporțional cu intensitatea câmpului:

$$\mathbf{P}_{\text{ind}} = \alpha \mathcal{E}, \quad (15.4)$$

unde  $\alpha$  este polarizabilitatea \*.

Ținând seama de (15.4), obținem energia suplimentară \*\*

$$V = -\frac{1}{2} \alpha \mathcal{E}^2, \quad (15.5)$$

proporțională cu pătratul intensității câmpului. Pentru stări cu valori diferite ale lui  $|m|$ , energia suplimentară este diferită și se obține un efect Stark *pătratic*, tipic pentru atomi. Mărima despicării este mică, fiind de ordinul zecimilor de  $\text{cm}^{-1}$  în câmpuri de ordinul a 100 000 V/cm.

Efectul Stark pătratic are loc pentru atomi în câmp electric *slab*, adică într-un câmp în care energia suplimentară este mică în comparație cu distanțele dintre nivelele vecine. În câmpuri *intense* și *intermediare*, în care energia suplimentară este fie mai mare decât distanța dintre nivelele vecine, fie de același ordin de mărime, se poate observa efectul Stark liniar, în care caz despicarea este proporțională cu intensitatea câmpului. Un asemenea efect Stark liniar se observă în cazul atomului de hidrogen și în cazul nivelelor hidrogenoide excitate ale atomilor complicați. Este esențială existența unor nivele de energie apropiate, de paritate diferită; asemenea nivele sînt nivelele atomului de hidrogen cu aceeași valoare a lui  $n$ , însă cu valori ale lui  $l$  care diferă cu unitatea: nivelele  $l=0$  și  $l=1$  pentru  $n=2$ , nivelele  $l=0,2$  și  $l=1$  pentru  $n=3$ , ș.a.m.d. Ca urmare a faptului că într-un câmp electric simetria atomului față de centru se perturbă, stările cu valori ale lui  $l$  de paritate diferită (respectiv pare și impare), independente între ele în lipsa câmpului, se constată a fi legate, fapt care, după cum se poate arăta, conduce la efectul Stark liniar. Despicarea în cazul efectului Stark liniar este mult mai mare decât în cazul efectului Stark pătratic (vezi mai jos § 15.3, p. 500).

Pentru un atom, perturbarea simetriei față de centru (nucleu) se explică în cadrul reprezentărilor intuitive prin aceea că orbitele electronilor supuse acțiunii câmpului electric se deplasează față de nucleu, așa cum se arată în figura 15.1 pentru cazul unui singur electron. Această deplasare nu depinde de sensul de rotație al electronului pe orbită, ca urmare a păstrării dublei degenerări în câmp electric (analizate mai sus) a stărilor cu un același  $|m_l|$ .

\* Expresia (15.4) este valabilă pentru atomi. Pentru molecule, în general direcția  $\mathbf{P}_{\text{ind}}$  nu coincide cu direcția  $\mathcal{E}$  și polarizabilitatea este un tensor (vezi cap. 17, pag. 592).

\*\* Lucrul de polarizare care determină energia suplimentară este

$$-V = \int_0^{\mathcal{E}} \mathcal{E} d\mathbf{P}_{\text{ind}} = \alpha \int_0^{\mathcal{E}} \mathcal{E} d\mathcal{E} = \alpha \int_0^{\mathcal{E}} \mathcal{E} d\mathcal{E} = \alpha \frac{\mathcal{E}^2}{2}.$$

În teoria mecanicii cuantice a despicării prin efect Stark se pornește de la energia suplimentară (15.3) în câmp electric și se aplică teoria perturbațiilor. Pentru atomi, momentul de dipol  $\mathbf{P}$  se poate scrie sub forma (vezi (4.33))  $\mathbf{P} = -e \sum_i \mathbf{r}_i$ , unde  $\mathbf{r}_i$  sînt razele vectoriale ale electronilor față de nucleu, considerate fix, iar însumarea se face după toți electronii. Atunci, pentru energia de perturbare într-un câmp electric orientat după axa  $z$ , găsim

$$V = e \mathcal{E} \sum_i z_i. \quad (15.6)$$

Valoarea medie a acestei energii într-o stare cu o anumită paritate este nulă. Într-adevăr, avem

$$\bar{V} = \int \psi^* V \psi dx = e \mathcal{E} \sum_i \int \psi^* z_i \psi dx. \quad (15.7)$$

Cu ocazia ogîndirii în centru, coordonatele  $z_i$  își schimbă semnul, iar produsul  $\psi^* \psi$  rămîne neschimbat, elementul de matrice își schimbă semnul, adică nu este invariant și, prin urmare, este nul.

Elementele de matrice ale energiei de perturbare față de funcțiile  $\psi_\alpha$  și  $\psi_\beta$ , de paritate diferită, sînt însă diferite de zero

$$V_{\alpha\beta} = \int \psi_\alpha^* V \psi_\beta dx \neq 0. \quad (15.8)$$

În cazul unor nivele de paritate diferită suficient de apropiate, aceste elemente de matrice pot să nu satisfacă condiția care se realizează în cazul unui câmp slab

$$|V_{\alpha\beta}| \ll |E_\alpha - E_\beta|. \quad (15.9)$$

În cazul unei condiții de sens opus

$$|V_{\alpha\beta}| \gg |E_\alpha - E_\beta|, \quad (15.10)$$

corespunzătoare unui câmp intens, sau în cazul condiției

$$|V_{\alpha\beta}| \sim |E_\alpha - E_\beta| \quad (15.11)$$

(cazul unui câmp intermediar), stările atomului în câmp electric nu sînt descrise de funcțiile  $\psi_\alpha$  și  $\psi_\beta$ , ci de combinațiile lor liniare

$$\psi'_\alpha = C_{\alpha\alpha} \psi_\alpha + C_{\alpha\beta} \psi_\beta, \quad \psi'_\beta = C_{\beta\alpha} \psi_\alpha + C_{\beta\beta} \psi_\beta. \quad (15.12)$$

Valoarea medie a energiei de perturbare  $V$  în stări corespunzătoare este diferită de zero, ceea ce conduce la efectul Stark liniar.

Menționăm că funcțiile de undă (15.12), construite cu ajutorul funcțiilor  $\psi_\alpha$  și  $\psi_\beta$  de paritate diferită, nu mai sînt simetrice față de centru. Totuși, tocmai ele sînt funcții aproximative corecte la luarea în considerare a perturbării (15.6), care strică simetria atomului față de centru. În cazul atomului de hidrogen, în lipsa câmpului, problema poate fi rezolvată de la început în coordonate parabolice și nu sferice, obținându-se în acest caz, chiar în aproximația de zero, funcții de undă cu o simetrie numai axială, nu și sferică (vezi mai jos, § 15.3, p. 497).

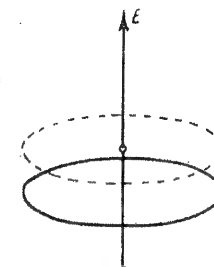


Fig. 15.1. — Deplasarea orbitei electronului în câmp electric.

## § 15.2. EFECTUL STARK PENTRU ATOMI ÎN CAZUL GENERAL

Așa cum am văzut în paragraful precedent, în cazul general, pentru atomi are loc efectul Stark pătratic: mărimea despicării nivelelor de energie, prin urmare și a liniilor spectrale, este proporțională cu pătratul intensității câmpului electric.

Polarizabilitatea atomului  $\alpha$ , care caracterizează capacitatea electronilor de a se deplasa față de nucleu sub acțiunea câmpului și care determină în baza formulelor (15.4) și (15.5) momentul de dipol indus și energia suplimentară în câmp, depinde numai de valoarea absolută  $|m|$  a numărului cuantic  $m$ . În conformitate cu calculul mecanicii cuantice ea se exprimă cu ajutorul formulei aproximative (vezi [131], p. 290)

$$\alpha = A + Bm^2. \quad (15.13)$$

Energia suplimentară în câmp electric este

$$\Delta E_m = -\frac{1}{2} \alpha \mathcal{E}^2 = -\frac{1}{2} (A + Bm^2) \mathcal{E}^2 \quad (15.14)$$

și în felul acesta, pentru o valoare dată  $\mathcal{E}$ , deplasarea subnivelelor cu  $|m| \neq 0$  față de subnivelul  $m = 0$  este proporțională,  $m^2 = |m|^2$ . Numărul subnivelelor este egal cu numărul valorilor posibile  $|m|$  date de formulele (15.1) și (15.2). În lipsa degenerării ( $J = 0$  și  $m = 0$ ), formula (15.14) determină deplasarea nivelului nedegenerat.

Dat fiind că polarizabilitatea atomului este cu atât mai mare cu cât electronii sînt mai slabi legați de nucleu, adică cu cât sînt mai puternic excitați, despicarea Stark pentru nivele mai înalte este mai mare. Însă, chiar pentru nivele înalte, valoarea absolută a despicării este mică, ea reprezentînd, așa cum s-a menționat mai înainte (vezi p. 492), chiar în câmpuri electrice exterioare destul de intense, doar fracțiuni de  $\text{cm}^{-1}$ .

Tabloul de despicare Stark a unei linii spectrale este determinat de mărimea despicării nivelurilor care se combină și de regulile de selecție. Ca și în cazul efectului Zeeman, sînt în vigoare regulile de selecție (4.157) pentru radiația de dipol,  $\Delta m = 0, \pm 1$ , și pentru  $\Delta m = 0$  se obțin componente  $\pi$  (uneori denumite componente  $p$ ), corespunzătoare momentului de dipol al tranziției paralele cu câmpuri, iar pentru  $\Delta m = \pm 1$  componente  $\sigma$  (uneori denumite componente  $s$ ), corespunzătoare momentului de dipol al tranziției perpendiculare pe câmp. Ca urmare a faptului că nivelele se despică în mod asimetric (vezi (15.14)), tabloul de despicare Stark se obține și el asimetric; acest lucru este caracteristic pentru efectul Stark pătratic.

Pentru componentele  $\pi$  și  $\sigma$  se obțin anumite intensități relative, avînd valori diferite pentru tranzițiile  $J \rightarrow J$  și  $J \rightarrow J - 1$ . Aceste intensități pot fi găsite cu ajutorul formulelor aplicabile și în acest caz și prezentate în tabela 14.1 (vezi p. 450), dacă se ține seama de suprapunerea componentelor  $\pi m \rightarrow m$ ,  $-m \rightarrow -m$  și a componentelor  $\sigma m + 1 \rightarrow m$ ,  $-m - 1 \rightarrow -m$  și  $m - 1 \rightarrow m$ ,  $-m + 1 \rightarrow -m$ .

În cazul unei tratări pe baza mecanicii cuantice, efectul Stark pătratic se obține în a doua aproximație a teoriei perturbațiilor. În prima aproximație a teoriei perturbațiilor, valoarea medie a energiei de perturbare (15.3), adică elementul de matrice  $\int \psi^* V \psi d\tau$ , așa cum am văzut, devine nul (vezi p. 492) și  $\Delta_1 E = \bar{V} = 0$ .

În a doua aproximație avem

$$\Delta_2 E = \sum_{\alpha' J'} \frac{|V_{\alpha J m, \alpha' J' m}|^2}{E_{\alpha J} - E_{\alpha' J'}}, \quad (15.15)$$

în care elementele de matrice ale energiei de perturbare (15.6) sînt

$$V_{\alpha J m, \alpha' J' m} = \mathcal{E} \int \psi_{\alpha J m}^* e \sum_i z_i \psi_{\alpha' J' m} d\tau. \quad (15.16)$$

Dat fiindcă ele sînt proporționale cu  $\mathcal{E}$ , energia suplimentară (15.15) este proporțională cu  $\mathcal{E}^2$ . Elementele de matrice (15.16) sînt diferite de zero numai pentru stări cu paritate diferită și pentru  $\Delta J = 0, \pm 1$ . Din expresiile generale pentru elementele de matrice ale compo- nentei vectorului după axa  $z$ , rezultă (vezi [14], p. 70), că pătratele modulelor elementelor de matrice

$$V_{\alpha J m, \alpha' J m}, \quad V_{\alpha J m, \alpha' J+1 m}, \quad V_{\alpha J m, \alpha' J-1 m}$$

sînt proporționale cu  $m^2$ ,  $(J+1)^2 - m^2$  și, respectiv  $J^2 - m^2$ . Făcînd substituția în (15.15), obținem termenul care depinde de  $J$  și care este același pentru toate subnivelele și un termen proporțional cu  $m^2$ , ceea ce duce la formulele (15.13) și (15.14).

Pe măsura creșterii energiei atomului, distanțele dintre nivele se micșorează și, prin urmare, se micșorează diferențele  $E_{\alpha J} - E_{\alpha' J'}$ , iar mărimea despicării crește. Cu această ocazie trebuie ținut seama numai de influența nivelurilor de paritate opusă, avînd valorile  $J' = J, J \pm 1$ . Din expresia (15.15) se obține și criteriul care permite să se stabilească dacă câmpul este slab sau intens. Câmpul este slab dacă  $|\Delta_2 E| \ll |E_{\alpha J} - E_{\alpha' J'}|$ , adică atunci cînd

$$\frac{|\Delta_2 E|}{|E_{\alpha J} - E_{\alpha' J'}|} \ll 1. \quad (15.17)$$

În conformitate cu (15.15), acest raport este de ordinul a

$$\left| \frac{V_{\alpha J m, \alpha' J' m}}{E_{\alpha J} - E_{\alpha' J'}} \right|^2 \quad (15.18)$$

și, dacă condiția (15.9) este satisfăcută, este mic. Dimpotrivă, dacă are loc relația (15.11), raportul în cauză este de ordinul unității, iar în cazul satisfacerii condiției (15.10) mult mai mare decît unitatea. În felul acesta obținem fundamentarea criteriilor (15.9) — (15.11). Este important de subliniat că despicarea prin efect Stark în câmpuri slabe, adică în cazul valabilității condiției (15.9), este proporțională cu pătratul intensității câmpului.

Efectul Stark obținut în condițiile relației (15.9) constituie analogul efectului Zeeman în câmpuri slabe. Deosebirea constă însă în aceea că efectul Stark în câmpuri slabe este pătratic, în timp ce efectul Zeeman în câmpuri slabe este liniar.

### § 15.3. EFECTUL STARK PENTRU ATOMUL DE HIDROGEN

Pentru atomul de hidrogen aflat într-un câmp electric exterior  $\mathcal{E}$  de ordinul zecilor de mii de  $\text{V/cm}$ , se observă efectul Stark liniar, analogul efectului Zeeman în câmpuri intense (ultimul tratat în cap. 14, p. 467). Teoria despicării prin efect Stark a nivelelor de energie și a liniilor spectrale în asemenea câmpuri se poate construi dacă neglijăm interacțiunea spin-orbită față de energia suplimentară a atomului în câmp electric, sau, cu alte cuvinte, dacă nu ținem seama de structura fină a nivelelor de energie cu o valoare dată a lui  $n$ , adică dacă considerăm că pentru un atom liber are loc o degenerare nu numai în raport cu  $m_l$  și  $m_s$ , ci și în raport cu  $l$ . Degenerarea în raport cu  $l$ , a cărei consecință este coincidența nivelelor cu valori pare și impare ale lui  $l$ , constituie tocmai cauza efectului Stark liniar. Se

despică toate nivelele atomului de hidrogen, cu excepția nivelului fundamental  $1s^2S_{1/2}$  cu  $n = 1$ , pentru care  $l = 0$ ,  $m_l = 0$  (și care numai se deplasează), și în orice câmp electric, chiar neomogen, se păstrează dubla degenerare în raport cu  $m_s$ , în conformitate cu teorema lui Kramers (vezi mai sus, § 15.1, p. 491).

Să analizăm despicarea nivelului de energie a atomului de hidrogen cu o valoare dată  $n > 1$  în câmp electric omogen, considerînd acest nivel inițial degenerat, în lipsa câmpului, în raport cu  $l$ ,  $m_l$  și  $m_s$ . Energia suplimentară în câmp electric nu depinde de  $m_s$ , deoarece un asemenea câmp nu acționează în mod direct asupra spinului electronic și poate influența asupra lui numai prin intermediul interacțiunii spin-orbită; dubla degenerare în raport cu  $m_s$  se păstrează pentru toate subnivelele de despicare Stark, și această despicare se poate calcula ținînd seama numai de mișcarea orbitală a electronului.

Numărul cuantic  $m_l$ , care determină proiecția momentului mecanic orbital într-un câmp electric omogen (avînd o simetrie axială, vezi p. 490), își păstrează sensul. În schimb, numărul cuantic  $l$  își pierde sensul, el putînd fi în general nefolosit, dacă rezolvăm problema atomului de hidrogen pe bazele mecanicii cuantice (fără luarea în considerare a spinului) nu în coordonate sferice  $r$ ,  $\theta$  și  $\varphi$  (vezi fig. 6.6, p. 207), ca de obicei, ci în așa-zisele coordonate parabolice.

Coordonatele parabolice  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\varphi$  (vezi fig. 15.2) reprezintă coordonate naturale pentru rezolvarea problemelor cu simetrie axială. Dacă drept axă preferențială se ia axa  $z$ , coordonatele parabolice pot fi ușor puse în legătură cu coordonatele sferice  $r$ ,  $\theta$  și  $\varphi$ , folosind formulele

$$\xi = r(1 + \cos \theta) = r + z; \quad \eta = r(1 - \cos \theta) = r - z; \quad \varphi = \varphi. \quad (15.19)$$

În felul acesta, unghiul  $\varphi$  nu variază, iar în locul coordonatelor  $r$  și  $\theta$  se introduc coordonatele  $\xi$  și  $\eta$ . Suprafețele  $\xi = \text{const}$  și  $\eta = \text{const}$  reprezintă niște paraboloizi de rotație cu axa de simetrie  $z$ , a căror intersecție cu un plan ce trece prin axa  $z$  dă două familii de parabole.

Ca urmare a rezolvării problemei pe baza mecanicii cuantice cu privire la un atom monoelctronic, folosind coordonate parabolice se obține (vezi, de exemplu [131], p. 155) expresia obișnuită a energiei (6.13),  $E = -\frac{RZ}{n^2}$ , unde numărul cuantic principal  $n$  se exprimă prin intermediul numerelor cuantice parabolice  $n_1$  și  $n_2$  și numărul cuantic magnetic orbital  $m_l$  după formula

$$n = n_1 + n_2 + |m_l| + 1. \quad (15.20)$$

Numărul cuantic  $m_l$  determină, de regulă, valoarea proiecției momentului mecanic orbital  $M_{ps}^{(orb)} = \hbar m_l$  și ia valorile  $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm(n-1)$ , adică

$$|m_l| = 0, 1, 2, \dots, n-1, \quad (15.21)$$

ceea ce concordă cu faptul că valoarea maximă posibilă a lui  $l$  pentru un  $n$  dat este  $n-1$ .

Numerele cuantice  $n_1$  și  $n_2$  sînt caracteristice pentru rezolvarea problemei în coordonate parabolice, ele căpătînd valorile

$$\left. \begin{aligned} n_1 &= 0, 1, 2, \dots, n-1, \\ n_2 &= 0, 1, 2, \dots, n-1. \end{aligned} \right\} \quad (15.22)$$

După cum se poate ușor verifica, pentru un  $n$  dat se obțin  $n^2$  stări care diferă prin valorile lui  $m_l$ ,  $n_1$  și  $n_2$ , iar dacă se ține seama de cele două valori

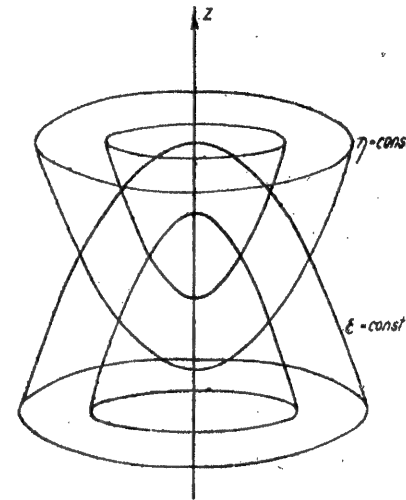


Fig. 15.2. — Coordonate parabolice.

posibile ale lui  $m_s$  ( $m_s = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ ) se obțin  $2n^2$  stări, în concordanță cu (6.10), adică se obține un grad de degenerescență corect al nivelului de energie cu o valoare dată a lui  $n$ .

Într-adevăr, pentru o valoare dată a lui  $|m_l|$ , suma  $n_1 + n_2$  este egală cu  $n - |m_l| - 1$ , adică se obțin  $n - |m_l|$  stări diferite  $n_1 = n - |m_l| - 1, n_2 = 0$ ;  $n_1 = n - |m_l| - 2, n_2 = 1$  ș.a.m.d. Pentru  $|m_l| \neq 0$ , ținînd seama de degenerare, acest număr mai trebuie înmulțit cu 2. Pentru a găsi numărul total al stărilor, însumarea trebuie făcută pentru  $|m_l| = 0, 1, 2, \dots, n-1$ , ceea ce dă

$$n + \sum_{|m_l|=1}^{n-1} 2(n - |m_l|) = n + 2n(n-1) - n(n-1) = n^2.$$

Trebuie subliniat că aceste  $n^2$  stări sînt altele decît cele  $n^2$  stări cu valori date ale lui  $n$ ,  $l$  și  $m_l$ , care au fost analizate în § 6.3 și cărora le corespund funcțiile de undă (6.40) dependente de coordonatele  $r$ ,  $\theta$  și  $\varphi$ . Stărilor cu  $n_1, n_2$  și  $l$  dați le corespund funcțiile

$$\psi(\xi, \eta, \varphi) = f_{n_1|m_l|}(\xi) f_{n_2|m_l|}(\eta) \Phi_{m_l}(\varphi), \quad (15.23) \quad 497$$



care sînt combinații liniare ale funcțiilor (6.40), referitoare la aceeași valoare a lui  $m_l$ , însă la valori diferite ale lui  $l$ . Este important faptul că, spre deosebire de funcțiile (6.40), funcțiile (15.23) nu mai sînt pare sau impare. De aceea valoarea medie a energiei de perturbare (15.3), luată în raport cu aceste funcții, nu trebuie să fie în mod obligatoriu nulă, așa cum se obține în cazul medierii după funcțiile (6.40), care are o anumită paritate.

Într-un câmp electric omogen, numerele cuantice  $n_1$  și  $n_2$ , ca și numărul cuantic  $m_l$ , se păstrează, iar energia începe să depindă de valorile acestor numere, fapt care conduce la despicarea nivelului cu  $n$  dat în subnivele cu valori diferite ale lui  $n_1$ ,  $n_2$  și  $|m_l|$ . Energia suplimentară în câmp electric, în conformitate cu calculul prin metodele mecanicii cuantice, se exprimă cu ajutorul formulei aproximative

$$\Delta E = A\mathcal{E} + B\mathcal{E}^2 + C\mathcal{E}^3 + \dots, \quad (15.24)$$

unde coeficientul termenului liniar este diferit de zero și egal cu

$$A = \frac{3h^2}{8\pi^2 m_e e Z} n(n_1 - n_2) = \frac{A_0 n}{Z} (n_1 - n_2). \quad (15.25)$$

Acesta este termenul care joacă rolul principal în câmpuri care nu depășesc câteva sute de mV/cm și determină despicarea liniară a nivelurilor de energie și a liniilor spectrale în funcție de intensitatea  $\mathcal{E}$ .

Valoarea numerică a constantei  $A_0 = \frac{3h^2}{8\pi^2 m_e e}$  din (15.25) este

$$A_0 = 1,28 \cdot 10^{-20} \frac{\text{erg}}{\text{V/cm}} = 6,42 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{V/cm}}, \quad (15.26)$$

adică într-un câmp cu o intensitate  $\mathcal{E} = 2 \cdot 10^4$  V/cm,  $A_0 \mathcal{E} = 1,28 \text{ cm}^{-1}$  și despicarea prin efect Stark a nivelurilor hidrogenului depășește apreciabil (chiar pentru nivelul cu  $n = 2$ ) despicarea condiționată de structura fină (vezi fig. 6.11, p. 222). Ca urmare, în câmpuri de ordinul zecilor de mV/cm, putem să nu ținem seama de interacțiunea spin-orbită la calculul efectului Stark.

În conformitate cu formula (15.25), despicarea nu depinde în mod direct de valoarea  $m_l$  și este determinată numai de diferența dintre numerele cuantice parabolice  $n_1 - n_2$ , fiind un multiplu întreg al mărimii  $A_0 \mathcal{E} n$  (pentru  $Z = 1$ ). În conformitate cu (15.22), diferența  $n_1 - n_2$  ia toate valorile întregi cuprinse între  $(n-1) - 0 = n-1$  și  $0 - (n-1) = -n+1$ , adică în total  $2(n-1) + 1 = 2n-1$  valori. În mod corespunzător se obțin  $2n-1$  subnivele echidistante și dispuse în mod simetric. Pentru  $n = 2$  și  $n = 3$ , aceste subnivele sînt arătate în schema din figura 15.3. În partea stîngă a figurii sînt trecute valorile numerelor cuantice  $m_l$ ,  $n_1$  și  $n_2$ . Ele capătă valorile determinate de formulele (15.20) — (15.22). Multiplicitatea  $g'$  a degenerării subnivelelor fără luarea în considerare a spinului este 1 și 2 pentru  $n = 2$  și 1, 2 și 3 pentru  $n = 3$ , iar cu luarea în considerare a spinului, ea se dublează, fiind egală cu  $g = 2g'$ . Suma gradelor de degenerență a tuturor subnivelelor se înțelege că este  $2n^2$ .

Tabloul de despicare a liniilor spectrale se determină, ca și în cazul efectului Zeeman, prin despicarea nivelurilor care se combină și cu ajutorul regulilor de selecție (4.157) pentru  $m_l$  ( $m_s$  nu variază, adică  $\Delta m_s = 0$ ). Pentru  $\Delta m_l = 0$  se obțin componentele  $\pi$ , cărora le corespunde un moment de dipol al tranziției paralel cu câmpul, iar pentru  $\Delta m_l = \pm 1$  se obțin

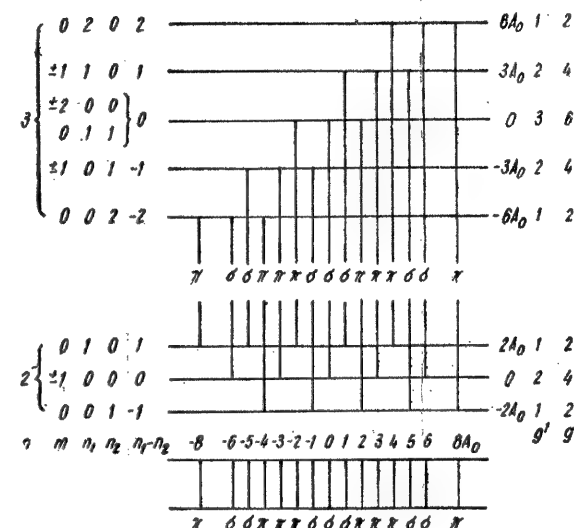


Fig. 15.3. — Subnivelele despicării Stark pentru  $n = 2$  și  $n = 3$  și tranzițiile posibile dintre ele.

componentele  $\sigma$ , cărora le corespunde un moment de dipol al tranziției perpendicular pe câmp. Din punctul de vedere al reprezentărilor intuitive, componentele  $\pi$  se caracterizează cu ajutorul oscilatorului liniar orientat după direcția câmpului, iar componentele  $\sigma$  cu ajutorul oscilatorului circular situat într-un plan perpendicular.

În cazul unei observări transversale, polarizarea componentelor este aceeași ca și în cazul efectului Zeeman, iar în cazul unei orientări longitudinale, cînd există numai componente  $\sigma$ , polarizarea nu are loc. Aceasta se explică prin suprapunerea componentelor polarizate la dreapta și stînga cu  $\Delta m_l = 1$  și  $\Delta m_l = -1$  (și anume a componentelor  $m_l + 1 \rightarrow m_l$  și  $-m_l - 1 \rightarrow -m_l$ ) din cauza independenței energiei față de semnul lui  $m_l$ .

În schema din figura 15.3 sînt arătate tranzițiile posibile, iar în partea de jos a figurii tabloul de despicare  $n = 3 \rightarrow n = 2$ , adică a primului termen  $H_\alpha$  din seria Balmer. Tabloul de despicare al liniilor este simetric atît în ceea ce privește dispunerea componentelor, cît și în ceea ce privește distri-

buția intensităților. Ultima poate fi calculată, iar componentele  $\sigma$  și  $\pi$  exterioare se constată a fi destul de slabe. Un tablou analog de despicare se obține și pentru alte linii ale atomului de hidrogen.

În câmpuri foarte intense se observă abateri ale despicării față de legea liniară, abateri condiționate de termenii următori ai dezvoltării (15.24), și în primul rând de termenul pătratic  $B\mathcal{E}^2$ , care se resimte mult în cazul unei intensități a câmpului  $\mathcal{E}$  care depășește  $10^5$  V/cm. Coeficientul  $B$  se determină cu ajutorul formulei

$$B = -\frac{\hbar^6}{1024\pi^6 m_e^3 e^6} \left(\frac{n}{Z}\right)^4 [17n^2 - 3(n_1 - n_2)^2 - 9m_i^2 + 19] =$$

$$= B_0 \left(\frac{n}{Z}\right)^4 [17n^2 - 3(n_1 - n_2)^2 - 9m_i^2 + 19], \quad (15.27)$$

unde valoarea numerică a constantei  $B_0 = -\frac{\hbar^6}{1024\pi^6 m_e^3 e^6}$  este

$$B_0 = -1,04 \cdot 10^{-31} \frac{\text{erg}}{(\text{V/cm})^2} = 5,22 \cdot 10^{-16} \frac{\text{cm}^{-1}}{(\text{V/cm})^2}. \quad (15.28)$$

Spre deosebire de termenul liniar, termenul pătratic dă un tablou de despicare asimetric, și anume provoacă o deplasare a subnivelelor în jos; existența dependenței de  $m_i^2$  conduce la o despicare în continuare a tuturor subnivelelor pentru care gradul de degenerescență (cu luarea în considerare a spinului) este mai mare de doi. În câmpuri care depășesc  $4 \cdot 10^5$  V/cm, se resimte și termenul cubic  $C\mathcal{E}^3$  din dezvoltarea (15.24), care și el a fost calculat. Studiul efectului Stark pentru liniile hidrogenului în câmpuri foarte intense, până la câmpuri de ordinul a  $10^6$  V/cm, arată o bună concordanță între teorie și experiență. Despicările în astfel de câmpuri ating sute de  $\text{cm}^{-1}$ .

Calculul efectului Stark se face în conformitate cu teoria mecanicii cuantice a perturbațiilor, pornindu-se de la expresia (15.3) a energiei de perturbare. În primă aproximație a teoriei perturbațiilor se obține un termen liniar, în cea de-a doua unul pătratic, iar în cea de-a treia unul cubic. Uneori, vorbindu-se despre termenul liniar, se spune efect Stark de ordinul întâi, în cazul termenului pătratic efect Stark de ordinul doi ș.a.m.d.

Până în prezent am analizat în cazul hidrogenului efectul Stark în câmpuri intense, în care poate fi neglijată structura fină. Se poate tot atât de bine calcula despicarea în câmpuri slabe când este satisfăcută condiția (15.9) și în câmpuri intermediare când are loc relația (15.11) (vezi [134], p. 375). Distanțele dintre nivelele inițiale ale structurii fine sînt determinate în acest caz de mărimea interacțiunii spin-orbită; trebuie avut de asemenea în vedere faptul că pentru atomul de hidrogen coincid (cu o precizie pînă la deplasarea nivelelor, vezi § 6,6 p. 227) nivele cu valori  $l = j - 1/2$  și  $l = j + 1/2$  pentru o valoare dată a lui  $j$ . Ca urmare a acestui fapt, în câmpuri slabe, ca și în câmpuri intense, se observă un efect Stark liniar. În câmpuri intermediare, alături de termenul liniar apare și termenul pătratic. Cu ocazia trecerii la câmpuri intense, interacțiunea spin-orbită poate fi luată în considerare sub forma unei corecții care condiționează structura fină a subnivelelor de despicare Stark. Ca și corecția analogă din cazul efectului Zeeman în câmpuri intense (vezi (14.58)), această corecție este de forma  $\zeta m_l m_s$ , unde  $\zeta$  este o constantă\* și conduce la aceea că subnivelele cu  $|m_l| \neq 0$  se despică în două subnivele, fiecare cu deplasările  $\zeta m_l m_s = 1/2 \zeta |m_l|$  (pentru  $m_l = |m_l|$ ,  $m_s = 1/2$  și pentru

\* Pentru subnivele diferite, această constantă este diferită, ca urmare a valorilor inițiale diferite.

$m_l = -|m_l|$ ,  $m_s = -1/2$ ),  $\zeta m_l m_s = -1/2 \zeta |m_l|$  (pentru  $m_l = |m_l|$ ,  $m_s = -1/2$  și pentru  $m_l = -|m_l|$ ,  $m_s = 1/2$ ). Se înțelege că dubla degenerare a subnivelelor în câmp electric care rezultă din teorema lui Kramers se păstrează. De exemplu, pentru nivelul cu  $n = 2$  (vezi fig. 15.3), subnivelul cvadruplu degenerat cu  $m_l = \pm 1$ ,  $m_s = \pm 1/2$  se despică în două subnivele dublu degenerate, iar subnivelele dublu degenerate cu  $m_l = 0$  și  $m_s = \pm 1/2$  în general nu se despică.

Trecerea de la efectul Stark în câmpuri slabe la efectul Stark în câmpuri intense se observă nu numai pentru atomul de hidrogen, ci și pentru nivelele atomului de heliu și pentru termenii excitați superiori ai altor atomi, cînd, o dată cu creșterea intensității câmpului, începe să nu mai fie satisfăcută condiția (15.9). În câmpuri suficient de intense se obține, ca și în cazul atomului de hidrogen, efectul Stark liniar.

Vom menționa în încheierea acestui paragraf că datorită neegalității cu zero a elementelor de matrice ale energiei suplimentare (15.3), față de două stări apropiate ca energie și cu paritate diferită, este posibilă o tranziție neradiativă între aceste stări, tranziție a cărei probabilitate este cu atât mai mare, cu cît nivelele sînt mai apropiate. Tocmai datorită unor asemenea tranziții în experiențele lui Lamb, cu ocazia despicării în câmp magnetic a nivelului  $2^1S_{1/2}$  în două subnivele  $\alpha$  ( $m = 1/2$ ) și  $\beta$  ( $m = -1/2$ ), ultimul se constată a fi mai puțin stabil (vezi p. 481).

În prezența câmpului electric, starea  $\beta$  interacționează cu starea  $\epsilon$ , corespunzătoare subnivelului  $m = 1/2$  a nivelului  $2^3P_{1/2}^*$  și cum nivelul  $2^3P_{1/2}^*$  nu este metastabil, se micșorează și stabilitatea stării  $\beta$ . Este posibilă și interacțiunea stării  $\alpha$  cu starea  $f$  ( $m = -1/2$ ), însă, o dată cu creșterea câmpului magnetic, subnivelele corespunzătoare se depărtează (în timp ce subnivelele  $\beta$  și  $\epsilon$  se intersectează pentru  $H \approx 540$  de gauss) și probabilitatea tranziției neradiative este mică.

#### § 15.4. LĂRGIREA PRIN EFECT STARK A LINIILOR SPECTRALE

Lărgirea liniilor spectrale ale unei particule din gaz ca urmare a ciocnirilor dintre această particulă și alte particule de gaz rezultă, în conformitate cu teoria statistică (vezi p. 186), ca urmare a modificării pozițiilor nivelelor de energie cu ocazia interacțiunii dintre particula dată și cele înconjurătoare. Modificarea pozițiilor nivelelor de energie — deplasarea și despicarea lor — reprezintă, așa cum am mai menționat, efectul Stark ca urmare a acțiunii câmpurilor electrice ale particulelor înconjurătoare. Un asemenea punct de vedere are un sens fizic atunci cînd durată ciocnirilor este suficient de mare și cînd câmpurile electrice pot fi considerate lent variabile, cvasistatice, fapt care constituie ipoteza de bază a teoriei statistice.

Un anumit contur al linii spectrale considerate, condiționat de lărgirea datorită ciocnirilor, este, în conformitate cu această concepție, rezultatul faptului că modificarea poziției nivelelor în momentul tranziției, pentru diverse particule de un anumit tip, este diferită din cauza deosebirii dintre distanțele momentane dintre aceste particule și particulele cu care primele se ciocnesc. În mod corespunzător, pentru o anumită particulă emițătoare sau absorbantă, frecvența  $\nu$  a tranziției diferă de frecvența  $\nu_0$  a tranziției corespunzătoare particulei izolate și, mediind după toate pozițiile posibile ale particulelor care înconjură particula dată, în locul frecvenței  $\nu$  se obține un ansamblu de frecvențe care constituie conturul liniei. Aspectul acestui

\* Interacțiunea subnivelelor  $\beta$  și  $\epsilon$  ( $\Delta m = 1$ ) are loc în cazul unui câmp electric perpendicular pe câmpul magnetic; tocmai în acest fel este orientat câmpul electric care ia naștere ca urmare a inducției electromagnetice, vezi nota de la p. 482.

contur depinde de caracterul câmpurilor electrice create de particulele înconjurătoare și care determină despicarea prin efect Stark a nivelelor de energie, cum și de proprietățile particulelor considerate, fapt care determină mărimea despicării și dependența ei de intensitatea câmpurilor (pătratică, liniară sau de alt tip). În același timp, mărimea intensității câmpului particulei care determină despicarea depinde de distanța  $R$  a acesteia față de particula considerată. Câmpul ionilor descrește ca  $1/R^2$ , câmpul moleculelor care au un moment de dipol permanent ca  $1/R^3$ , câmpul atomilor și moleculelor care nu au moment de dipol încă mai rapid. În cazul efectului Stark liniar, despicarea descrește tot ca  $1/R^3$ , unde  $k$  este exponentul puterii care caracterizează modul de descreștere cu distanța a câmpului ( $k = 2$  pentru ioni,  $k = 3$  pentru molecule dipolare); în cazul efectului Stark pătratic, ca  $1/R^{2k}$ , adică considerabil mai rapid. Cu cât despicarea descrește mai rapid cu distanța, cu atât lărgirea liniilor spectrale este mai mică, deoarece un număr cu atât mai mic de ciocniri provoacă o despicare apreciabilă. O dată cu creșterea densității  $\rho$  a gazului, distanțele medii dintre particule cresc ca  $1/\sqrt{\rho} = \rho^{-1/3}$  și în mod corespunzător despicarea crește ca  $1/R^k \sim \rho^{k/3}$  în cazul efectului Stark liniar și ca  $\frac{1}{R^{2k}} \sim \rho^{2k/3}$  în cazul efectului Stark pătratic.

Menționăm că în cazul studierii acțiunii câmpurilor particulelor înconjurătoare asupra unei particule date trebuie avut în vedere faptul că aceste câmpuri sînt neomogene [24], [235]. Într-un câmp neomogen, concomitent cu interacțiunea dipolară obișnuită dintre particule, care în cazul acțiunii ionului asupra unui atom, considerat ca o sarcină punctuală, este proporțională cu  $1/R^2$ , apar interacțiuni de ordine superioare, proporționale cu  $\frac{1}{R^3}$ ,  $\frac{1}{R^4}$ , ... Interacțiunea cvadripolară, proporțională cu  $1/R^3$ , poate juca un rol deosebit de important în cazurile cînd într-un câmp omogen se obține un efect Stark pătratic. În cazul acțiunii unei sarcini punctuale asupra atomului, această interacțiune cvadripolară condiționează despicarea proporțională cu  $1/R^3$ , în timp ce luarea în considerare a efectului Stark pătratic într-un câmp omogen dă descreșterea despicării proporțională cu  $1/R^4$  ( $k = 2$ ,  $\frac{1}{R^{2k}} = \frac{1}{R^4}$ , vezi mai sus), adică mai rapid.

Energia de interacțiune a atomului a cărui sarcină nucleară este  $Ze$  cu ionul avînd sarcină  $e_1$ , este

$$V = \frac{Ze e_1}{R} - \sum_{i=1}^k \frac{e e_1}{r'_i}, \quad (15.29)$$

unde  $R$  este distanța dintre ion și nucleu, iar  $r'_i$  distanța dintre electronul  $i$  și ion (vezi fig. 15.4). Scriind  $r'_i$  sub forma

$$r'_i = \sqrt{R^2 + r_i^2 - 2Rr_i \cos \vartheta_i} = \sqrt{R^2 + r_i^2 - 2Rz_i} = R \sqrt{1 - \frac{2z_i}{R} + \left(\frac{r_i}{R}\right)^2}, \quad (15.30)$$

și dezvoltînd această expresie în serie după puterile lui  $r_i$ , obținem

$$V = \frac{Ze e_1}{R} - \sum_{i=1}^k \frac{e e_1}{R} \left[ 1 - \frac{2z_i}{R} + \left(\frac{r_i}{R}\right)^2 \right]^{-\frac{1}{2}} = \\ = -\frac{e_1 \sum_i z_i}{R^2} - \frac{3e_1}{2} \frac{1}{R^3} \sum_i \left( z_i^2 - \frac{1}{3} r_i^2 \right) + \dots, \quad (15.31)$$

unde primul termen dă energia de interacțiune dipolară a atomului în câmpul electric  $\mathcal{E} = \frac{e_1}{R^2}$  al ionului, proporțională cu componenta  $P_z = -\sum_i z_i$  a vectorului momentului de dipol, iar cel de-al doilea termen dă energia interacțiunii lui cvadripolare, proporțională cu componenta  $\mathcal{Q}_{zz} = -\sum_i \left( z_i^2 - \frac{1}{3} r_i^2 \right)$  a tensorului momentului de cvadripol (vezi (4.76)).

În cazul cînd medierea termenului de dipol din (15.31) dă valoarea zero (lipsa efectului Stark liniar), energia suplimentară în prima aproximație a teoriei perturbațiilor este determinată de termenul de cvadripol și poate fi mult mai mare decît energia suplimentară în a doua aproximație, condiționată de primul termen (și corespunzătoare efectului Stark pătratic).

Dacă se analizează interacțiunea atomului cu o moleculă dipolară și nu cu un ion, interacțiunea dipolară este proporțională cu  $1/R^3$ , iar cea cvadripolară cu  $1/R^4$ , în timp ce efectul Stark pătratic în acest caz este proporțional cu  $1/R^6$  ( $k = 3$ ,  $\frac{1}{R^{2k}} = \frac{1}{R^6}$ ). Atît în acest caz, cît și în altele, interacțiunea cvadripolară ce se obține la luarea în considerare a neomogenității câmpului poate fi, așa cum arată evaluările, cauza principală a lărgirii liniilor spectrale [24], [233].

Conturul liniei condiționat de despicarea Stark poate fi calculat cu aproximație folosind teoria statistică. Aspectul concret al conturului depinde de legea de descreștere a despicării cu distanța.

În cazul cel mai simplu, cînd acțiunea perturbatoare asupra particulei este determinată de o singură particulă așezată cel mai aproape \*, conturul liniei este dat de formula [24]

$$J(\nu) = A \frac{n_0 C_s^{\frac{s}{s+1}}}{s |\nu - \nu_0|^{\frac{s}{s+1}}} e^{-\left(\frac{\Delta\nu}{\nu - \nu_0}\right)^{\frac{s}{s+1}}}, \quad (15.32)$$

unde  $n_0$  este numărul de particule din unitatea de volum, iar  $A$  un coeficient de proporționalitate. Aici  $\Delta\nu$  este variația medie a frecvenței, exprimată prin intermediul distanței medii  $\bar{R}$  dintre particula perturbatoare și cea dată prin formula  $\Delta\nu = \frac{C_s}{\bar{R}^s}$ , unde  $s = k$  în cazul efectului Stark liniar și  $s = 2k$  în

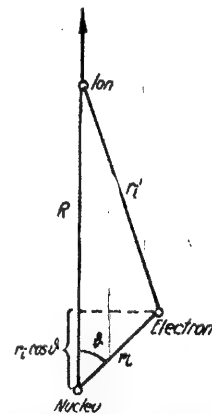


Fig. 15.4. — Interacțiunea dintre atom și ion.

\* Aceasta corespunde luării în considerare numai a ciocnirilor duble, ceea ce este admisibil în cazul unor densități de gaz nu prea mari.

cazul celui pătratic, iar  $C_s$  o constantă care determină valoarea absolută a variației frecvenței și care depinde de mărimea absolută a despicării prin efect Stark. Dat fiind că distanța medie dintre particule este proporțională cu  $\frac{1}{\sqrt[3]{n_0}} = n_0^{-\frac{1}{3}}$ ,  $\Delta\nu \sim n_0^{2/3}$ , adică este proporțională cu  $\rho^{2/3}$ , unde  $\rho$  este densitatea gazului, în conformitate cu cele spuse mai sus (vezi p. 502).

Conturul (15.32) diferă de conturul de tipul (5.136) caracteristic pentru teoria șocurilor (vezi p. 186). Numai pentru  $s = k = 3$  pentru  $|v - v_0| \gg \Delta\nu$  mari, aceste contururi coincid.

## Momentele nucleare și studiul lor spectroscopic

### § 16.1. CARACTERIZAREA GENERALĂ A MOMENTELOR NUCLEARE

O caracteristică foarte importantă a nucleelor atomice o constituie momentele lor mecanice și momentele magnetice și electrice legate de primele, momente care condiționează structura hiperfină a nivelelor de energie ale atomilor și moleculelor (vezi cap. 1, pag. 39). Principalele metode de cercetare a momentelor nucleare sînt diferite metode spectroscopice; din categoria lor fac parte metodele optice de studiu al structurii hiperfine a liniilor spectrale cu ajutorul aparatelor cu o mare putere de rezoluție, metodele de rezonanță magnetică în fascicule moleculare, metode de absorbție în domeniul radiofrecvențelor. Ca urmare a cercetărilor spectroscopice cu privire la momentele nucleare a fost adunat, mai ales în ultimii ani, datorită metodelor radiospectroscopice, un material foarte bogat, pe baza căruia se pot trage o serie de concluzii cu privire la structura nucleului atomic.

Ideea că structura hiperfină a liniilor spectrale este condiționată de momentele nucleelor a fost formulată pentru prima oară în 1924 de către Pauli [189]. Primele determinări ale momentelor nucleare au fost efectuate în anii 1927–1928 pe baza studiului acestei structuri prin metode optice, apoi în anii 1938–1940 au fost aplicate metodele de rezonanță magnetică în fascicule moleculare și, în sfîrșit, începînd din anii 1947–1948, se utilizează pe scară largă metodele de absorbție în domeniul radiofrecvențelor, și în primul rînd metoda de rezonanță paramagnetică nucleară. Interpretarea rezultatelor obținute este legată în primul rînd de modelele păturilor nucleare, mai ales de modelul interacțiunii spin-orbită intense din nucleu, propus în 1949 de Goppert–Mayer [277] și de Jensen, Haxel și Suess [278], cum și de modelul dinamic al nucleului deformabil, dezvoltat de A. Bohr [279].

În capitolul de față vom dezvolta bazele teoriei momentelor nucleare și unele aplicații ale acestor ipoteze pentru interpretarea rezultatelor cercetărilor spectroscopice fără a ne opri la amănuntele teoriei și fără a analiza în detaliu modelele nucleare (ele sînt expuse pe scurt în ultimul paragraf al capitolului). Vom începe cu caracteristicile generale ale momentelor nucleare.

Pătratul momentului mecanic de spin al nucleului se determină cu ajutorul formulei  $I^2 = I(I + 1)$  (vezi tabela 2.1, p. 55), unde numărul cuantic  $I$  — spinul nucleului — ia valorile întregi  $I = 0, 1, 2, \dots$  pentru nuclee cu  $A$  par și *semiîntregi* pentru nuclee cu  $A$  impar; numărul de masă  $A$  este egal cu numărul nucleonilor (al protonilor și neutronilor), care constituie nucleul studiat. Proiecția  $I_z$  a momentului mecanic nuclear  $I$  pe o direcție  $z$ , arbitrar aleasă, ia  $2I + 1$  valori  $m_i = I, I - 1, \dots, -I$ .

Pentru protoni și neutroni, valoarea spinului este *semiîntregă* și egală cu  $1/2$ :

$$I_p = I_n = \frac{1}{2}. \quad (16.1)$$

În conformitate cu legile de compunere a momentelor cinetice (vezi § 2.4, mai ales p. 58) rezultă că spinul nucleelor formate dintr-un număr par de nucleoni este întreg, iar spinul nucleelor formate dintr-un număr impar de nucleoni — *semiîntreg*. În particular pentru deuteriu, nucleul hidrogenului greu (deuteriu), format dintr-un proton și un neutron,  $I = 1$ . În acest caz, cu ocazia compunerii a două momente egale cu  $1/2$ , din cele două orientări relative posibile, paralelă și antiparalelă ( $I = 1$  și, respectiv,  $I = 0$ ), se realizează prima.

Trebuie avut în vedere că spinul total al nucleului nu se determină în cazul general prin suma  $I = \sum I_i$  a spinilor diversilor nucleoni, ci prin suma totală a momentelor de spin și orbitale ale nucleonilor:

$$I = \sum I_i + \sum I_{oi}, \quad (16.2)$$

unde  $I_{oi}$  este momentul orbital al nucleonului  $i$  din nucleu (amănunte vezi mai jos, § 16.6, p. 544). Însă, dat fiind că valorile momentelor orbitale se determină, analog cu cazul electronilor din atom (vezi (6.3)), prin numere cuantice întregi, ultima împrejurare nu se resimte asupra dependenței valorilor  $I$ , întregi și *semiîntregi*, de paritatea lui  $A$ .

În conformitate cu legătura generală din mecanica cuantică dintre spin și tipul statisticii cuantice (vezi p. 87), conform căreia în cazul unui spin *semiîntreg* are loc statistica Fermi-Dirac (funcții de undă antisimetrice ale sistemului), iar în cazul unui spin întreg statistica Bose-Einstein (funcții de undă simetrice ale sistemului), nucleele cu  $A$  impar ( $I$  *semiîntreg*) se supun statisticii Fermi-Dirac iar nucleele cu  $A$  par ( $I$  întreg) statisticii Bose-Einstein. Stările lor sînt descrise în mod corespunzător de funcții de undă antisimetrice, respectiv simetrice. Existența la nucleoni a unor momente orbitale întregi nu modifică statistica.

O importanță apreciabilă pentru momentele nucleare o are nu numai paritatea numărului total  $A$  de particule din nucleu, ci și paritatea numărului protonilor și a numărului neutronilor. Numărul protonilor din nucleu este egal cu sarcina lui,  $Z$ , iar numărul neutronilor cu  $A - Z$ . Toate nucleele pot fi împărțite în patru tipuri:

- 1) nuclee par-pare :  $Z$  par,  $A - Z$  par ( $A$  par),
- 2) nuclee par-impar :  $Z$  par,  $A - Z$  impar ( $A$  impar),
- 3) nuclee impar-pare :  $Z$  impar,  $A - Z$  par ( $A$  impar),
- 4) nuclee impar-impar :  $Z$  impar,  $A - Z$  impar ( $A$  par).

În primul și ultimul caz, numărul de masă  $A$  este par și, prin urmare, spinul  $I$  este întreg, în cel de-al doilea și cel de-al treilea caz  $A$  este impar și, prin urmare, spinul  $I$  este *semiîntreg*.

Pentru nuclee par-pare, așa cum arată experiența și cum rezultă din concepțiile cu privire la păturile nucleare (vezi mai jos, p. 549), spinul este totdeauna nul. Dimpotrivă, nucleele impar-impar au în general un spin diferit de zero. În particular, pentru nucleul de azot  $N^{14}$  ( $Z = 7$ ,  $A - Z = 7$ ),  $I = 1$ .

Pentru nucleele par-impar și impar-pare ( $A$  impar), spinul este totdeauna diferit de zero și valoarea lui minimă este  $1/2$ .

Trebuie menționat că peste jumătate (162 din 273) din numărul total al nucleelor stabile (izotopi stabili) sînt nuclee par-pare care au un spin  $I = 0$ . Aproape toate celelalte nuclee stabile sînt par-impar sau impar-pare (aproximativ în aceeași proporție, 56 și, respectiv, 50%) și au, prin urmare, un spin *semiîntreg*. Din categoria nucleelor stabile impar-impar fac parte doar cinci nuclee:  $D^2$ ,  $Li^6$ ,  $B^{10}$ ,  $N^{14}$  și  $V^{50}$ ; ele au toate un spin întreg diferit de zero (avînd valoarea 6 pentru  $V^{50}$ , 3 pentru  $Li^6$  și 1 pentru celelalte nuclee).

Pînă în prezent am discutat numai despre momentele mecanice ale nucleelor. Nucleele cu un spin  $I \geq 1/2$  au momente *magnetice*, iar nucleele cu un spin  $I \geq 1$  *momente electrice*. După cum se știe, momentele electrice și magnetice pot fi de diverse ordine (vezi p. 113), și anume de ordinul

$$n = 2, 2^l, 2^s, \dots, 2^l, \dots, \text{unde } l = 1, 2, 3, \dots \quad (16.3)$$

În felul acesta sînt posibili *multipoli* de ordinul  $2^l$  ( $l$  întreg).

În cazul momentelor electrice avem: momentul de ordinul doi — momentul de *dipol* electric obișnuit, format de două sarcini egale ca mărime și opuse ca semn, situate la o anumită distanță; momentul de ordinul patru — momentul electric de *cvadripol*, format din doi dipoli egali în valoare absolută și avînd orientări opuse (vezi p. 115 și fig. 4.4); momentul de ordinul opt — momentul electric de *octupol*, format din doi cvadripoli de semn opus ș.a.m.d. Numărul total al sarcinilor, pozitive și negative, este egal cu  $2^l$ , de unde și denumirea de dipol, cvadripol ș.a.m.d. (în cazul general multipol). În cazul momentelor magnetice avem în mod analog: momentul de ordinul doi — momentul magnetic de dipol, adică momentul magnetic obișnuit; momentul de ordinul patru, — momentul magnetic de cvadripol, format din două momente magnetice cu o orientare opusă; momentul de ordinul opt — momentul magnetic de octupol ș.a.m.d.

Cîmpul (electric, respectiv magnetic) descrește cu distanța  $r$  față de locul unde se află sarcinile sau momentele magnetice: pentru dipol proporțional cu  $1/r^3$ , pentru cvadripol proporțional cu  $1/r^4$  și, în general, pentru un  $2^l$  — pol proporțional cu  $1/r^{2+l}$ .

\* Fără a avea în vedere neutronul ( $Z = 0$ ,  $A - Z = 1$ ) și protonul ( $Z = 1$ ,  $A - Z = 0$ ).

\*\* O sarcină izolată poate fi considerată ca avînd un moment de ordinul întâi (în (16.3)) ei îi corespunde  $l = 0$ ; în acest caz cîmpul descrește proporțional cu  $1/r^2$ .



Cîmpul unui sistem arbitrar de particule în mișcare, avînd sarcini și momente magnetice, se poate caracteriza prin indicarea valorilor momentelor electrice și magnetice de diverse ordine. Se poate arăta într-o formă generală ([30] vezi § 19,8, p. 670) că pentru nuclee sînt posibile momente magnetice de multipol cu  $l$  impari, adică momentul de dipol ( $l = 1$ ), de octupol ( $l = 3$ ) ș.a.m.d., cum și momentele electrice de multipol cu  $l$  pari, adică momentul de cvadripol ( $l = 2$ ), momentul de hexadecapol ( $l = 4$ ) ș.a.m.d. În același timp, un nucleu cu spinul  $I$  poate avea un moment cu  $l \leq 2I$ , adică cu  $l = 1$  pentru  $I = 1/2$ , cu  $l = 1, 2$  pentru  $I = 1$ , cu  $l = 1, 2, 3$  pentru  $I = 3/2$  ș.a.m.d. În felul acesta avem:

$I = 0$	$I = 1/2$	$I = 1$	$I = 3/2$	$I = 2$	$I = 5/2$	....
$l = 0$	$l \leq 1$	$l \leq 2$	$l \leq 3$	$l \leq 4$	$l \leq 5$	....
momen-	dipol magnetic					( $n = 2$ )
tele		cvadripol electric				( $n = 4$ )
lipsesc			octupol magnetic			( $n = 8$ )
				hexadecapol electric		( $n = 16$ )
						.....

Cea mai importantă caracteristică pentru nucleele cu  $I \geq 1/2$  este existența momentului magnetic de dipol (adică a momentului magnetic obișnuit), iar pentru nucleele cu  $I \geq 1$  existența momentului electric de cvadripol, denumit pentru prescurtare pur și simplu moment nuclear de cvadripol\*. Numai în ultima vreme au fost studiate cazuri aparte cînd se face simplită existența la nuclee a momentelor magnetice de octupol și a celor electrice de hexadecapol [33]. Pe viitor ne vom limita la studiul momentelor nucleare magnetice (magnetice de dipol) și de cvadripol (electrice de cvadripol).

## § 16.2. INTERACȚIUNILE MAGNETICE ȘI ELECTROSTATICE DINTRE MOMENTELE NUCLEARE

Manifestările spectroscopice ale nucleelor și posibilitatea de determinare a lor prin metode spectroscopice sînt legate de faptul că asupra acestor momente pot acționa cîmpuri magnetice și electrice exterioare și interioare. Interacțiunile magnetice și electrostatice corespunzătoare determină structura nivelelor de energie, care depinde atît de momentele nucleare înșăși, cît și de caracterul cîmpurilor ce acționează asupra lor.

Asupra momentelor magnetice ale nucleelor acționează cîmpuri magnetice; energia momentului magnetic în cîmp este proporțională cu

\* Fapt care nu poate conduce la ambiguități, deoarece nucleele nu pot avea momente magnetice de cvadripol.

mărimea momentului și intensitatea cîmpului, în conformitate cu formula generală (14.1)  $\Delta E = -(\mu H)$  pentru energia unui magnet situat într-un cîmp magnetic  $H$ . Acesta poate fi fie un cîmp magnetic exterior, care condiționează despicarea Zeeman, fie un cîmp magnetic legat de momentele electronice ale atomilor și moleculelor, care condiționează interacțiunea momentelor magnetice nucleare cu păturile electronice și, prin urmare, structura magnetică hiperfină, corespunzătoare, a nivelelor. Sînt posibile de asemenea mici interacțiuni ale momentelor magnetice nucleare cu momentele magnetice de rotație ale moleculelor și, în sfîrșit, interacțiunile momentelor magnetice ale nucleelor între ele; asemenea interacțiuni conduc la o structură și mai fină.

Asupra momentelor nucleare de cvadripol acționează cîmpuri electrice; energia momentului de cvadripol în cîmp electric este proporțională cu mărimea momentului și cu gradientul intensității cîmpului. Dat fiind că pentru un cîmp omogen gradientul este nul, un asemenea cîmp nu influențează asupra momentului de cvadripol. Asupra lui nu acționează nici cîmpurile electrice exterioare, din cauza valorilor nici ale gradientelor care se pot obține experimental. Cîmpuri electrice suficient de neomogene se creează în atomi, molecule și cristale de către electroni, condiționînd interacțiunea dintre momentele nucleare de cvadripol și păturile electronice și, în consecință, structura electrică hiperfină a nivelelor de energie.

Energia de interacțiune a momentului nuclear, magnetic sau electric, de ordinul  $2^l$  în cîmpul respectiv, este proporțională cu mărimea momentului și cu derivata a  $l = 1$ -a intensității cîmpului, adică cu derivata a  $l - a$  a potențialului cîmpului. În felul acesta, pentru momentul de dipol, această interacțiune este proporțională cu înșăși intensitatea cîmpului, pentru momentul de cvadripol cu prima derivată a intensității, adică cu gradientul cîmpului, pentru momentul de octupol cu derivata a doua a intensității cîmpului și pentru momentul de hexadecapol cu derivata a treia a intensității cîmpului. Ca și pentru momentele de cvadripol, valori suficient de mari ale derivatelor intensității au loc numai pentru cîmpurile intraatomice, datorită cărui fapt asupra momentelor de ordine superioare ( $l \geq 3$ ) nu influențează cîmpurile exterioare. Aceste momente se manifestă în structura hiperfină, dînd deplasări suplimentare ale nivelelor, în afara celor condiționate de momentele de dipol și de cvadripol.

Să analizăm mai întîi interacțiunile dintre momentele magnetice nucleare; asemenea momente posedă (vezi p. 507) nucleele cu  $I \geq 1/2$ . Vom porni de la formula pe care am mai menționat-o,  $\Delta E = -(\mu H)$ , pe care o vom scrie înșă sub forma

$$\Delta E = -(\mu_I H) = -\mu_I H \cos(\mu_I, H) = -\mu_{Iz} H, \quad (16.4)$$

unde  $\mu_I$  și  $\mu_{Iz}$  reprezintă momentul magnetic al nucleului și proiecția acestuia pe direcția preferențială  $z$ . Analog cu (14.31), vom reprezenta momentul  $\mu_I$  sub forma (vezi (2.44)) și (2.57))

$$\mu_I = \gamma \hbar I = \frac{\gamma}{\gamma_{nuc}} \gamma_{nuc} \hbar I = g_I \mu_{nuc} I, \quad (16.5)$$

unde  $\mu_{nuc} = \gamma_{nuc} \hbar = \frac{e}{2m_p c} \hbar$  este magnetonul nuclear, iar  $g_I = \frac{\gamma}{\gamma_{nuc}}$  factorul nuclear  $g$ . Drept măsură a mărimii momentului magnetic nuclear

vom lua valoarea maximă a proiecției lui  $\mu_{Iz}$ , egală cu

$$(\mu_{Iz})_{\max} = g_I \mu_{\text{nuc}} (I_z)_{\max} = g_I \mu_{\text{nuc}} I = \mu_I. \quad (16.6)$$

Formula (16.5) poate fi scrisă, introducând magnetonul lui Bohr  $\mu_B = \frac{m_p}{m_e} \mu_{\text{nuc}}$  (vezi (2.46) și (2.57)), în felul următor:

$$\mu_I = g_I \frac{m_e}{m_p} \mu_B I = g'_I \mu_B I, \quad (16.7)$$

unde factorul

$$g'_I = g_I \frac{m_e}{m_p} \quad (16.8)$$

este foarte mic ( $g_I$  este de ordinul unității, iar  $\frac{m_e}{m_p} \approx \frac{1}{1836}$ ).

Cazul cel mai simplu este acela în care momentul magnetic al nucleului se poate orienta liber în câmpul magnetic exterior omogen  $\mathbf{H}$ . În acest caz, direcția câmpului magnetic reprezintă direcția preferențială, proiecția corespunzătoare  $\mu_{Iz}$  a momentului  $\mu_I$  se cuantifică, luând valorile

$$\mu_{Iz} = \mu_I \cos(\mu_I, \mathbf{H}) = \mu_I \frac{m_I}{I} = g_I \mu_{\text{nuc}} m_I \quad (m_I = I, I-1, \dots, -I) \quad (16.9)$$

și obținem  $2I + 1$  nivele echidistante (vezi (16.4) și (16.6))

$$\Delta E_{m_I} = -g_I \mu_{\text{nuc}} H m_I = -\frac{\mu_I}{I} H m_I \quad (m_I = I, I-1, \dots, -I). \quad (16.10)$$

În mod analog cu formula (14.8), care determină despicarea Zeeman condiționată de momentele magnetice electronice și avînd ordinul de mărime  $\mu_B H$ , formula (16.10) determină despicarea Zeeman condiționată de momentele magnetice nucleare și al cărei ordin de mărime este  $\mu_{\text{nuc}} H$ . Mărimea  $\mu_{\text{nuc}} H$  reprezintă unitatea naturală pentru măsurarea acestei despicări, care, ca ordin de mărime, este de o mie de ori mai mică decît despicarea Zeeman normală  $\mu_B H$  (vezi p. 445). Pentru magnetonul nuclear, luînd valoarea lui numerică (2.58), obținem (vezi (14.5))

$$\mu_{\text{nuc}} = 0,5050 \cdot 10^{-28} \text{ erg/gauss} = 0,762 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1} / \text{gauss} = 2,54 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1} / \text{gauss}. \quad (16.11)$$

În cazul studiului rezonanței magnetice nucleare în câmpuri de ordinul 5 000–10 000 de gauss, mărimile despicărilor sînt de ordinul zecimilor de miimi de  $\text{cm}^{-1}$ . Într-un câmp  $H = 5\,000$  de gauss,  $\mu_{\text{nuc}} H = 1,27 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ , ceea ce corespunde unei frecvențe a tranziției de rezonanță dintre sub-nivelele vecine egală cu 3,8 MHz sau unei lungimi de undă  $\lambda = 8 \cdot 10^3 \text{ cm} = 80 \text{ m}$ , care se situează în domeniul undelor radio scurte.

Menționăm că în câmpul magnetic terestru, de ordinul de mărime  $H = 0,5$  gauss,  $\mu_{\text{nuc}} H$  este  $1,27 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1} = 3,8 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$ , ceea ce corespunde unei lungimi de undă  $\lambda = 800 \text{ km}$ ; au fost observate tranziții de rezonanță pentru frecvențe de ordinul kilohertzilor, rezonanța magnetică nucleară în câmpul magnetic terestru [263]. S-a reușit să se obțină o rezonanță nucleară în câmpuri și mai slabe, pînă la  $H \approx 0,01$  gauss, pentru o frecvență minimă de 40 Hz [263 a].

Observarea cu ajutorul rezonanței magnetice a tranzițiilor forțate dintre nivelele vecine (16.10) permite să se determine cu o mare precizie valorile  $g_I \mu_{\text{nuc}} H = \frac{\mu_I}{I} H$  și, prin urmare, să se găsească — în cazul unei

intensități  $H$  cunoscute a câmpului magnetic — mărimile (16.6) ale momentelor magnetice nucleare cu valori date ale spinului. Rezonanța magnetică, legată de momentele magnetice nucleare, poate fi studiată atît în fascicule moleculare, cît și prin metoda absorbției; în ultimul caz se vorbește despre rezonanța paramagnetică nucleară (RMN) (vezi p. 440). Ca și în cazul rezonanței magnetice, magnetică nucleară (vezi p. 440). Ca și în cazul rezonanței magnetice, legată de momentele magnetice electronice, cu ocazia tranzițiilor are loc o radiație de dipol magnetic conform regulilor de selecție  $\Delta m_I = \pm 1$ , și aceste tranziții se produc sub acțiunea câmpului magnetic de frecvență foarte înaltă, perpendicular pe câmpul exterior omogen  $H$ .

Probabilitățile tranzițiilor forțate pot fi evaluate în baza formulei (14.76), iar coeficienții de absorbție, în cazul rezonanței paramagnetice nucleare, cu ajutorul formulei (14.74). În formula (14.76) trebuie luat momentul magnetic al tranziției, egal ca ordin de mărime cu magnetonul nuclear  $\mu_{\text{nuc}}$ .

Actualmente se utilizează deosebit de frecvent metodele de rezonanță paramagnetică nucleară atît pentru măsurarea momentelor magnetice nucleare, cît mai ales pentru studiul structurii substanței în stare condensată, lichidă și solidă.

Trebuie subliniat că condiția de aplicabilitate a formulei fundamentale (16.10) și a posibilității de calculare a lui  $\mu_I$  în baza acestei formule, pornind de la valorile experimentale ale frecvențelor de rezonanță magnetică, constă în existența unei orientări libere a momentului magnetic nuclear în câmpul magnetic exterior, indiferent de alte interacțiuni. Din punct de vedere intuitiv, aceasta înseamnă că momentul  $\mu_I$  efectuează liber o mișcare de precesie în jurul direcției câmpului.

Precesia liberă a momentelor magnetice nucleare poate avea loc în mod aproximativ atît în fascicule moleculare, cît și în substanță, în cazul egalității cu zero a momentelor magnetice electronice, situație care, în cazul atomilor și ionilor, se realizează pentru  $J = 0$ . În asemenea caz, existența păturilor electronice se face simțită numai printr-o oarecare ecranare a momentului magnetic; această ecranare, condiționată de efectul diamagnetic, este proporțională cu intensitatea câmpului magnetic și duce la o deplasare a frecvenței rezonanței magnetice. În particular, cu ocazia studiului rezonanței paramagnetice nucleare în diverse substanțe se observă deplasări, cu deplasări chimice, care depind de compoziția și de structura moleculelor de substanță care

\* Expunerea utilizării rezonanței paramagnetice nucleare pentru cercetarea structurii substanței se poate găsi în monografiile Andriew [37] și Lösche [38]. Tot aici, cum și în monografia lui Grivet [39], se poate găsi descrierea diverselor metode experimentale utilizate (metoda absorbției, metoda inducției, metodele de impulsuri și altele, cît și diversele variante ale acestora).

conțin nuclee cu  $\mu_I \neq 0$ . Aceste deplasări pot atinge zecimi de procent și studiul lor în momentul de față reprezintă una dintre metodele radiospectroscopice efective de studiu al moleculelor (vezi, de exemplu, [73], [72]).

Sub forma cea mai pură, rezonanța magnetică a nucleelor și a particulelor elementare poate fi observată în fascicule de asemenea particule; în câmpul magnetic prin care trece un asemenea fascicul are loc precesia liberă a momentelor magnetice. În particular, o asemenea metodă a fost utilizată pentru măsurarea momentului magnetic al neutronilor după o schemă analogă cu schema de măsurare a rezonanței magnetice în fascicule moleculare (vezi fig. 14.14, p. 478; pentru amănunte, vezi [42] p. 172)\*.

Foarte important este cazul interacțiunii dintre momentul magnetic al nucleului și momentul magnetic electronic al atomului respectiv: tocmai această interacțiune determină în primul rând structura hiperfină a nivelelor de energie și a liniilor spectrale atomice.

Momentul magnetic al nucleului se orientează în câmpul magnetic  $\mathbf{H}(0)$ , creat de învelișul electronic în punctul unde se găsește nucleul, și energia de interacțiune, ținând seama de formula generală (16.4), se poate scrie

$$\Delta E = -(\mu_I \mathbf{H}(0)). \quad (16.12)$$

Câmpul magnetic  $\mathbf{H}(0)$  este proporțional cu momentul magnetic al electronului  $\mu_J$  și, prin urmare, în conformitate cu (14.31), și cu momentul mecanic al electronului  $\mathbf{J}$  ( $\mu_J = -g\mu_B \mathbf{J}$ ). Dat fiind că  $\mu_I$  este proporțional cu momentul mecanic al nucleului ( $\mu_I = g_I \mu_{\text{nuc}} I$ , vezi (16.5)), formula (16.12) poate fi scrisă sub forma

$$\Delta E = A(\mathbf{I}\mathbf{J}) = AIJ \cos(\mathbf{I}, \mathbf{J}), \quad (16.13)$$

unde  $A$  este *constanta interacțiunii magnetice* care caracterizează mărimea interacțiunii dintre momentele nucleare și electronice și care este proporțională cu mărimea momentului magnetic al nucleului (în legătură cu rolul constantei  $A$ , vezi § 16.3, p. 522).

Aici avem cazul particular de interacțiune a două momente (vezi formula generală (2.79)). Introducând momentul mecanic total al atomului

$$\mathbf{F} = \mathbf{I} + \mathbf{J}, \quad (16.14)$$

care include atât momentul electronic, cât și pe cel nuclear, putem aplica formula (2.83), în care am luat  $J_1 = I$ ,  $J_2 = J$ ,  $J = F$ ,  $E = \Delta E = \Delta E_F^{(\text{magn})}$ . În cele din urmă obținem formula fundamentală pentru structura hiperfină, condiționată de momentul magnetic al nucleului:

$$\Delta E_F^{(\text{magn})} = A \frac{F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)}{2}, \quad (16.15)$$

unde, în conformitate cu legea de compunere a momentelor cinetice (2.21–2.24), numărul cuantic care determină momentul mecanic total este

$$F = I + J, I + J - 1, \dots, |I - J|, \quad (16.16)$$

\* Printr-o astfel de metodă s-a reușit să se măsoare și momentul magnetic al mezonului  $\mu$  [271].

adică ia  $2J+1$  valori pentru  $I \geq J$  și  $2I+1$  valori pentru  $I \leq J$ . Nivelul de energie inițial al atomului cu un  $J$  dat se despică într-un număr corespunzător de nivele de structură hiperfină, iar distanța dintre nivelele vecine ale acestei structuri este

$$\delta_{F,F+1} = \Delta E_{F+1} - \Delta E_F = A \left\{ \frac{(F+1)(F+2)}{2} - \frac{F(F+1)}{2} \right\} = A(F+1). \quad (16.17)$$

Distanța  $\delta_{F,F+1}$  este proporțională, în felul acesta, cu  $F+1$ : Am obținut regula intervalelor pentru structura hiperfină, analogă cu regula intervalelor (9.36) pentru despicarea de multipleti\*.

Valoarea absolută a constantei de interacțiune magnetică  $A$  este foarte mică în comparație cu constanta interacțiunii spin-orbită  $\zeta$  care intervine în formulele (9.35) și (9.36), și care, chiar pentru atomii ușori, este de ordinul  $\text{cm}^{-1}$ , iar pentru atomii grei atinge sute și chiar mii de  $\text{cm}^{-1}$ . Constanta  $A$  din formulele (16.15) și (16.17) este de ordinul mii de  $\text{cm}^{-1}$  și sutimilor de  $\text{cm}^{-1}$ ; valorile ei maxime ating zecimi de  $\text{cm}^{-1}$ .

În molecule, în afară de interacțiunile dintre momentele magnetice nucleare și momentele magnetice electronice, au loc interacțiuni între momentele magnetice nucleare și momentele magnetice de rotație. Formulele (16.13) și (16.17) sînt aplicabile și în acest caz dacă prin  $J$  înțelegem momentul mecanic de rotație al moleculei. Constanta interacțiunii magnetice  $A$ , ca urmare a valorilor mici ale momentelor magnetice de rotație ale moleculelor (care, ca ordin de mărime, sînt egale cu magnetonul nuclear (vezi p. 66)), este extrem de mică, ea reprezentînd milioane de  $\text{cm}^{-1}$ .

În molecule și în sisteme condensate sînt posibile și interacțiuni ale momentelor magnetice nucleare între ele. Aceste interacțiuni sînt și ele extrem de mici.

Să analizăm acum interacțiunile momentelor nucleare de cvadripol care există la nucleele cu  $I \geq 1$  (vezi p. 507).

Existența la nuclee a momentelor de cvadripol este determinată de faptul că distribuția sarcinii în nucleu nu se bucură de o simetrie sferică. Dacă sarcina pozitivă a nucleului  $Ze$  ar fi fost distribuită într-un mod cu simetrie sferică, atunci nucleul nu ar fi posedat momente electrice: de cvadripol sau de ordine superioare (momente de ordinul  $2^l$ , unde  $l = 2, 4, \dots$ ; vezi mai sus, p. 507). Dacă considerăm că nucleul nu este sferic și are o formă alungită sau turtită cu un centru de simetrie și cu o axă de simetrie (vezi fig. 16.1 a și b), ceea ce este în acord cu concepțiile teoretice despre un nucleu capabil să sufere deformări, un asemenea nucleu are momente electrice. Câmpul electric al unui nucleu alungit sau turtit poate fi reprezentat ca o suprapunere dintre câmpul unei sfere încărcate, echivalent cu câmpul sarcinii punctuale concentrate în centrul ei, și câmpul sarcinilor pozitive și negative dispuse pe suprafața sferei și care în mod aproximativ redau câmpul cvadripolului. *Momentul de cvadripol* al unui

\* Cuplajul dintre vectorii componenți ai lui  $\mathbf{I}$  (vezi (16.2) și vectorii componenți ai lui  $\mathbf{J}$  (vezi (9.2)) nu este perturbat de interacțiunea slabă (16.13).

asemenea nucleu se determină cu ajutorul formulei

$$\int_V (3\zeta^2 - r^2) \rho d\tau = eQ, \quad (16.18)$$

unde  $\rho$  este densitatea sarcinii electrice în punctul cu coordonatele  $\xi, \eta, \zeta$  (axa de simetrie a nucleului este aleasă drept axă  $\zeta$ ), aflat la distanța  $r$

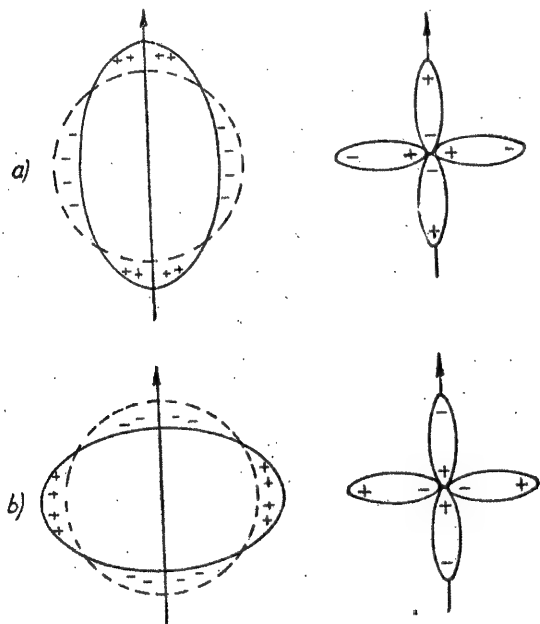


Fig. 16.1. - Forma nesferică a nucleului: a - forma alungită; b - forma turtită.

față de centrul nucleului, iar integrarea se face după întregul volum al nucleului. Sarcina totală a nucleului este  $\int \rho d\tau = Ze$  și momentul de cvadripol are dimensiunea unei sarcini înmulțite prin pătratul unei lungimi, adică mărimea  $Q$  are dimensiunea pătratului unei lungimi. În mod corespunzător, momentul de cvadripol se exprimă de obicei în  $\text{cm}^2$ , indicându-se valorile lui  $Q$  și nu  $eQ$ . Momentele nucleare de cvadripol au ordinul de mărime  $10^{-28} - 10^{-24} \text{ cm}^2$ , adică sînt de ordinul secțiunii transversale a nucleului. După cum se știe, raza  $r$  a nucleului este de  $10^{-13} - 10^{-12} \text{ cm}$  și în mod corespunzător  $r^2$  este de ordinul a  $10^{-26} - 10^{-24} \text{ cm}^2$ . Deseori se utili-

zează o unitate specială pentru măsurarea secțiunii transversale a nucleelor, barnul  $1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$ . În mod corespunzător, momentele nucleare de cvadripol se pot exprima în barni.

În cazul unui nucleu sferic, momentul de cvadripol (16.18) se anulează în mod automat\*. În cazul unui nucleu alungit el este pozitiv, iar în cazul unui nucleu turtit este negativ. Aceasta se vede imediat din figura 16.1, dacă se ține seama de faptul că momentul de cvadripol este determinat numai de sarcinile pozitive și negative excedentare, dispuse lângă suprafața sferei.

Energia nucleului care are un moment de cvadripol (16.18) într-un câmp electric neomogen, orientat după axa  $z$  și înclinat cu un unghi  $\vartheta$  față de axa de simetrie  $\zeta$  a nucleului (fig. 16.2), este de forma (pentru demonstrație vezi [32])

$$\Delta E = -\frac{1}{4} eQ \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial z} \left( \frac{3}{2} \cos^2 \vartheta - \frac{1}{2} \right), \quad (16.19)$$

unde  $\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial z}$  este gradientul cîmpului electric\*\*. Datorită

simetriei axiale a nucleului, momentul mecanic al nucleului este orientat după axa  $\zeta$ . Pentru un atom, cîmpul electric creat de norul electronic are o simetrie axială față de direcția momentului mecanic electronic  $\mathbf{J}$  și, în felul acesta,  $\vartheta$  reprezintă unghiul dintre vectorii  $\mathbf{I}$  și  $\mathbf{J}$ . Obținem astfel energia de interacțiune (16.19) sub forma

$$\Delta E = -\frac{1}{4} eQ \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial z} \left( \frac{3}{2} \cos^2 (\mathbf{I}, \mathbf{J}) - \frac{1}{2} \right), \quad (16.20)$$

Introducînd constanta interacțiunii de cvadripol

$$B = -eQ \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial z} = eQ \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} \quad (16.21)$$

și introducînd valoarea din paranteză calculată de Casimir [265], obținem

$$\Delta E_F^{(\text{vadr})} = B \frac{\frac{3}{4} C(C+1) - I(I+1)J(J+1)}{2I(2I-1)J(2J-1)}, \quad (16.22)$$

\* În acest caz, valoarea medie  $\overline{r^2} = \int r^2 \rho d\tau$  este egală cu triplul valorii medii  $\overline{\zeta^2}$ ,

$$\int \zeta^2 \rho d\tau = \overline{\zeta^2} = \overline{\eta^2} = \overline{\xi^2} = \frac{1}{3} \overline{r^2}.$$

\*\* Deoarece  $\mathcal{E} = -\frac{\partial \varphi}{\partial z}$ , unde  $\varphi$  este potențialul cîmpului, avem

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial z} = -\frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} \text{ și } \Delta E = \frac{1}{4} eQ \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} \left( \frac{3}{2} \cos^2 \vartheta - \frac{1}{2} \right).$$

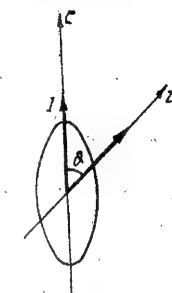


Fig. 16.2. - Orientarea reciprocă a momentului nucleului și a unui câmp electric neomogen.

unde simbolul  $C$  s-a utilizat pentru expresia

$$C = F(F+1) - I(I+1) - J(J+1), \quad (16.23)$$

care intervine de asemenea în formula (16.15).

În cazul unor valori date ale lui  $I$  și  $J$ , formula (16.22) determină energia suplimentară a stărilor cu valori diferite ale lui  $F$ , condiționată de interacțiunea de cvadripol.

Din punctul de vedere al mecanicii cuantice, mărimea  $\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial z} = -\frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2}$  reprezintă valoarea derivatei a doua a potențialului creat de electroni în locul unde se găsește nucleul și mediată după densitatea electronică, adică după  $|\psi|^2$ ; în cazurile cele mai simple, ea poate fi calculată

Expresia  $\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2}$  care intervine în (16.20), dacă se ia  $\cos(\mathbf{I}, \mathbf{J}) = \frac{\mathbf{I}^2 - \mathbf{I}^2 - \mathbf{J}^2}{2IJ}$  (vezi (14.28)), devine

$$\frac{3}{2} \cos^2(\mathbf{I}, \mathbf{J}) - \frac{1}{2} = \frac{\frac{3}{2}(\mathbf{I}^2 - \mathbf{I}^2 - \mathbf{J}^2)^2}{4\mathbf{I}^2\mathbf{J}^2} - \frac{1}{2} = \frac{3(\mathbf{I}^2 - \mathbf{I}^2 - \mathbf{J}^2)^2 - 4\mathbf{I}^2\mathbf{J}^2}{8\mathbf{I}^2\mathbf{J}^2}.$$

Expresia dedusă din mecanica cuantică care intervine în (16.22) diferă de această expresie numai prin aceea că numărătorul conține pe  $F(F+1)$ ,  $I(I+1)$ ,  $J(J+1)$  în loc de  $\mathbf{I}^2$ ,  $\mathbf{I}^2$  și  $\mathbf{J}^2$  și apoi pe  $C(C+1)$  în loc de  $C^2$ , iar la numitor apare  $I(2I-1)$  și  $J(2J-1)$  în loc de  $2\mathbf{I}^2$  și  $2\mathbf{J}^2$ .

Pentru atomi, constanta interacțiunii de cvadripol  $B$  este de ordinul zecimilor de mimi, al miilor și al sutimilor de  $\text{cm}^{-1}$ . De regulă, ea este mult mai mică decât  $A$ , însă nu chiar atât de mică încât să poată fi neglijată. Există cazuri când constantele  $A$  și  $B$  au un același ordin de mărime.

În cazul nucleelor cu  $I \gg 1$ , structura hiperfină este determinată atât de interacțiunea magnetică (16.15), cât și de interacțiunea de cvadripol (16.22), poziția nivelelor cu  $F$  diferiți pentru  $A$  și  $B$  dați fiind dată de formula

$$\Delta E_F = \Delta E_F^{(\text{magn})} + \Delta E_F^{(\text{cvadr})} = A \frac{C}{2} + B \frac{\frac{3}{4}C(C+1) - I(I+1)J(J+1)}{2I(2I-1)J(2J-1)}, \quad (16.24)$$

unde, conform notației introduse mai sus,  $C = F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)$ .

Formula (16.24) reprezintă formula fundamentală conform căreia, cu ajutorul distanțelor observate între nivelele de structură hiperfină, pot fi calculate constantele  $A$  și  $B$  legate de mărimea momentului magnetic nuclear  $\mu_I$  și, respectiv, de mărimea momentului nuclear de cvadripol  $Q$ .

Structura hiperfină a liniilor atomice observată în domeniile vizibil și ultraviolet ale spectrului, corespunde tranzițiilor electrice de dipol dintre nivelele structurii hiperfine ale nivelelor electronice care se combină; liniile observate cu ocazia cercetării structurii hiperfine a atomilor în

domeniul radiofrecvențelor corespund tranzițiilor magnetice de dipol dintre nivelele structurii hiperfine ale nivelului electronic dat. În ambele cazuri acționează regula de selecție

$$\Delta F = 0, \pm 1 \quad (16.25)$$

pentru numărul cuantic  $F$ , regulă care reprezintă un caz particular al regulii de selecție generale (4.156).

În încheierea acestui paragraf vom discuta influența câmpului magnetic asupra structurii hiperfine. Cu ocazia compunerii momentelor  $\mathbf{I}$  și  $\mathbf{J}$ , momentul magnetic al atomului poate fi scris sub forma

$$\mu_F = -g_F \mu_B \mathbf{F} \quad (16.26)$$

și, cum momentul magnetic al nucleului  $\mu_I$  este foarte mic în comparație cu momentul magnetic electronic  $\mu_J$ , factorul  $g_F$ , practic vorbind, este determinat de factorul  $g_J$  pentru  $\mu_J \cdot g_F$  se exprimă prin intermediul lui  $g_J$  cu ajutorul formulei

$$g_F = g_J \frac{F(F+1) + J(J+1) - I(I+1)}{2F(F+1)}. \quad (16.27)$$

Această formulă se obține din formula generală (14.30). Punind în ultima  $J = F$ ,  $J_1 = J$ ,  $J_2 = I$ ,  $g_1 = g_J$ ,  $g_2 = g_I$  (vezi (16.8)), găsim \*

$$g_F = g_J \frac{F(F+1) + J(J+1) - I(I+1)}{2F(F+1)} - g_I \frac{F(F+1) + I(I+1) - J(J+1)}{2F(F-1)}. \quad (16.28)$$

Dat fiind că  $g_I$  este foarte mic, putem neglija cel de-al doilea termen din (16.28) și astfel se obține (16.27).

Cum  $g_F$  este de ordinul unității, despicarea în câmp magnetic, condiționată de momentul magnetic (16.27), este de ordinul  $\mu_B H$ .

Într-un câmp magnetic slab, adică într-un câmp pentru care

$$\mu_B H \ll A, \quad (16.29)$$

unde  $A$  este constanta interacțiunii magnetice care intervine în (16.15) și (16.24), obținem despicarea fiecărui nivel de structură hiperfină în  $2F+1$  subnivele.

Însă, din cauza valorii mici a lui  $A$ , condiția (16.29) este îndeplinită numai în câmpuri de intensitate foarte mică în valoare absolută. În câmpuri obișnuite, este satisfăcută condiția

$$\mu_B H \gg A, \quad (16.30)$$

adică câmpul este intens și cuplajul dintre momentele  $\mathbf{I}$  și  $\mathbf{J}$  este perturbat. Aceste momente se orientează independent în câmpul magnetic exterior  $H$  și energia magnetică totală este egală cu suma dintre energiile momentelor  $\mu_I$  și  $\mu_J$ , determinate de formulele (14.8) și (16.10), și valoarea medie a energiei

\* Pentru  $g_I$  trebuie luat semnul minus din cauza deosebirii de semn în (14.31) și (16.7).



lor de interacțiune (16.13), care în cazul unei orientări independente a momentelor este  $\Delta m_J m_I$ . În cele din urmă avem

$$\Delta E_{m_J m_I} = g_J \mu_B H m_J - g_I \mu_{\text{nuc}} H m_I + \Delta m_J m_I = g_J \mu_B H m_J + (A m_J - g_I \mu_{\text{nuc}} H) m_I. \quad (16.31)$$

De regulă, din cauza valorii sale mici, termenul care conține pe  $\mu_{\text{nuc}}$  poate fi neglijat și astfel se obține formula

$$\Delta E_{m_J m_I} = g_J \mu_B H m_J + A m_J m_I. \quad (16.32)$$

Aceasta ne dă o despicare mare, de ordinul  $\mu_B H$ , pentru subnivele cu  $m_J$  diferiți și o despicare mică, de ordinul lui  $A$ , în cazul unui  $m$  dat pentru subnivele cu  $m_J$  diferiți.

Valoarea medie a energiei de interacțiune  $A(I, J)$  se obține după metoda descrisă în § 14.5 (p. 470), pornind de la reprezentările intuitive asupra precesiei independente a momentelor  $J$  și  $I$  în jurul direcției câmpului magnetic. În lipsa câmpului, momentele  $J$  și  $I$  efectuează o mișcare de precesie în jurul momentului  $F$ , într-un câmp slab ele continuă să efectueze mișcarea de precesie în jurul acestui moment, care evoluează și el mai lent în jurul lui  $H$ , și, în sfârșit, într-un câmp intens momentele  $J$  și  $I$  efectuează fiecare în parte o mișcare de precesie în jurul lui  $H$ .

Crescînd treptat intensitatea câmpului, are loc trecerea de la cazul câmpului slab la cazul celui intens, descris pentru momentele electronice în § 14.5 (vezi p. 472). Cu această ocazie se păstrează valoarea  $m$  a proiecției totale a momentului mecanic, egală cu

$$m = m_F = m_J + m_I. \quad (16.33)$$

Confruntarea subnivelelor corespunzătoare unui câmp slab și unui câmp magnetic intens se face cu ușurință dacă, așa cum s-a făcut, în afară de păstrarea valorilor lui  $m$  se ține seama și de regula de neintersecare a subnivelelor.

În cazul  $J = 1/2$  (de exemplu pentru nivelele  $^2S_{1/2}$  și  $^2P_{1/2}$ ) și  $I = 3/2$ , dependența poziției nivelelor de intensitatea câmpului magnetic  $H$  este arătată în figura 16.3.

În cazul tranzițiilor dintre subnivelele de despicare Zeeman se obțin reguli de selecție diferite în câmpuri slabe și intense [32]. Vom da aceste reguli pentru cazul rezonanței magnetice (tranziții de dipol magnetic, pentru care polarizarea la o observare transversală este opusă cu polarizarea corespunzătoare tranzițiilor electrice de dipol, vezi figura 4.3, p. 115).

Într-un câmp magnetic slab au loc regulile de selecție

$$\left. \begin{aligned} \Delta m_F &= 0 & (\text{componente } \sigma) & \text{ pentru } \Delta F = \pm 1 \\ \Delta m_F &= \pm 1 & (\text{componente } \pi) & \text{ pentru } \Delta F = \pm 1, 0. \end{aligned} \right\} \quad (16.34)$$

Într-un câmp magnetic intens se obțin următoarele reguli de selecție (pentru componentele  $\pi$ ):

$$\Delta m_J = 0, \quad \Delta m_I = \pm 1 \quad (16.35)$$

și

$$\Delta m_J = \pm 1, \quad \Delta m_I = 0. \quad (16.36)$$

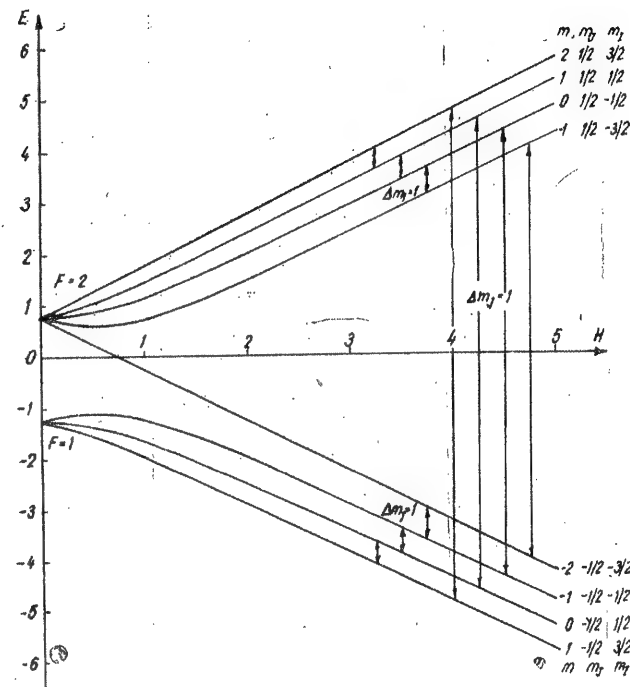


Fig. 16.3. — Dependența despicării de intensitatea câmpului magnetic pentru  $J = 1/2$  și  $I = 3/2$ .

Pe axa ordonatelor s-a luat  $E/A$ , iar pe axa absciselor  $x = g_J \mu_B H / 2A$ ; calculul s-a efectuat după formula

$$E/A = -\frac{1}{2I+1} \pm \sqrt{1 + \frac{4m}{2I+1} x + x^2} \quad (\text{vezi [42], formula (3.120) pentru } \Delta W = \delta_{F, F+1} = 2A \text{ și } \mu_I = 0).$$

În virtutea regulilor de selecție (16.36) și (16.35), în cazul rezonanței magnetice în câmp intens se pot observa atât tranziții între nivele cu  $m_J$  diferiți, cu frecvențe de ordinul  $\mu_B H$ , cât și tranziții între nivele cu  $m_I$  diferiți, cu frecvențe de ordinul  $A$ . Tranzițiile respective sînt arătate în figura 16.3.

## 16.3. MOMENTELE PROTONULUI, NEUTRONULUI ȘI DEUTERONULUI ȘI STRUCTURA HIPERFINĂ A NIVELELOR ATOMULUI DE HIDROGEN

Un loc deosebit în studiul momentelor nucleare îl ocupă problema privind momentele protonului și neutronului — particule din care sînt constituite toate nucleele. Cel mai simplu nucleu, format dintr-un singur proton și un singur neutron, este deuteriul — nucleul deuteriului D. Existența momentelor nucleare la protoni și la deuteroni determină în mod direct și structura hiperfină a nivelelor atomului celui mai simplu, atomul de hidrogen, atât a celui ușor, cît și a celui greu.

Problemele enumerate sînt strîns legate între ele și le vom discuta în paragraful de față, iar în paragraful următor vom analiza problema momentelor nucleelor mai complicate și a structurii hiperfine a nivelelor de energie și a liniilor spectrale aparținînd elementelor respective.

Nu vom discuta în acest capitol structura hiperfină a nivelelor de energie în molecule și în sisteme condensate (de exemplu a nivelelor ionice în cristale). Totuși, indicînd valorile momentelor unor nuclee concrete, vom utiliza de asemenea și datele obținute cu ocazia cercetărilor spectroscopice efectuate asupra moleculelor libere și a substanței în stare solidă și lichidă.

Una din principalele caracteristici a protonului privit ca particulă elementară, în afară de masa lui  $m_p$  și sarcina  $e$ , este momentul mecanic  $I_p = 1/2$  și momentul magnetic corespunzător  $\mu_p$ . Acest moment magnetic este pozitiv, însă nu este egal cu magnetonul nuclear, așa cum ne putem aștepta prin analogie cu electronul\*.

Valoarea momentului magnetic al protonului a fost determinată cu o foarte mare precizie, găsindu-se

$$\mu_p = (2,79275 \pm 0,00003) \mu_{\text{nuc}} = 1,41044 \pm 0,00004 \cdot 10^{-23} \text{ erg/gauss}, \quad (16.37)$$

ceea ce corespunde, în conformitate cu formula (16.6) pentru  $I = 1/2$ , unei valori a factorului  $g_I = \frac{2\mu_p}{\mu_{\text{nuc}}} = 5,58550 \pm 0,00006$ .

Raportul giromagnetic pentru proton are valoarea  $\left(\gamma_p = \frac{1}{\hbar} g_I \mu_{\text{nuc}}, \text{ vezi (16.5)}\right)$

$$\gamma_p = (2,67530 \pm 0,00004) \cdot 10^4 \frac{\text{radian}}{\text{s. gauss}}. \quad (16.38)$$

Valoarea  $\gamma_p$  a fost determinată cu cea mai mare precizie prin metoda rezonanței paramagnetice nucleare [266].  $\mu_p$  a fost obținut direct în magnetoni nucleari pe calea măsurării rezonanței magnetice într-un fascicul de protoni [267]. Valorile definitive au fost găsite după introducerea unor mici corecții.

\* Fapt care ar fi avut loc dacă protonul s-ar fi descris cu ajutorul ecuației lui Dirac, ca electronul.

Neutronul, lipsit de sarcină, are totuși un moment magnetic  $\mu_n$  diferit de zero [269]. Valoarea momentului magnetic al neutronului, conform celor mai precise măsurări, este (vezi [42], p. 178)

$$\mu_n = - (1,91314 \pm 0,00005) \mu_{\text{nuc}} = - (0,96620 \pm 0,00006) \cdot 10^{-23} \text{ erg/gauss}, \quad (16.39)$$

ceea ce corespunde unei valori a factorului  $g_I = \frac{2\mu_n}{\mu_{\text{nuc}}} = - 3,82628 \pm 0,00010$ .

În felul acesta, momentul neutronului este negativ și în valoare absolută mai mic decît momentul magnetic al protonului.

Valoarea momentului magnetic al neutronului a fost determinată într-o serie de lucrări [42] prin metoda rezonanței magnetice în fascicul neutronic, așa cum s-a menționat mai înainte (p. 512). Cu ajutorul unor experiențe speciale a fost arătat că neutronul nu poate avea un moment de dipol mai mare de  $e r_0$ , unde  $r_0 = 5 \cdot 10^{-20} \text{ cm}$ .

Deuteriul are un moment mecanic egal cu suma momentelor mecanice ale protonului și neutronului, adică  $I_d = 1$ . Momentul lui magnetic este

$$\mu_d = (0,85740 \pm 0,00004) \mu_{\text{nuc}} = (0,43301 \pm 0,00004) \cdot 10^{-23} \text{ erg/gauss}, \quad (16.40)$$

ceea ce corespunde unei valori a factorului  $g_I$  egale cu  $\frac{\mu_d}{\mu_{\text{nuc}}}$  ( $I = 1$ ), adică

$$g_I = 0,85740 \pm 0,00004.$$

Valoarea  $\mu_d$  a fost determinată într-o serie întreagă de lucrări; datele cele mai precise au fost obținute prin metoda rezonanței magnetice în fascicule moleculare [270]. Compararea valorilor (16.40) cu valorile (16.37) și (16.39) arată că momentul magnetic al deuteriului este aproximativ egal cu suma momentelor magnetice ale protonului și neutronului ( $0,87961 \mu_{\text{nuc}}$ ). Diferența dintre valorile  $\mu_d$  și  $\mu_p + \mu_n$  reprezintă  $0,0222 \mu_{\text{nuc}}$ , adică 2,6%. Această diferență prezintă un interes deosebit din punctul de vedere al teoriei deuteriului, considerat drept cel mai simplu nucleu, format numai din doi nucleoni.

În afară de momentul magnetic, fiind un nucleu cu  $I > 1/2$ , deuteriul are un moment de cvadripol  $Q$  (vezi p. 507). Valoarea acestui moment de cvadripol este

$$Q = 2,73 \cdot 10^{-27} \text{ cm}^2 = 0,00273 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2. \quad (16.41)$$

Valoarea (16.41) a fost calculată din valoarea constantei interacțiunii de cvadripol, determinată prin metoda rezonanței magnetice în fascicule moleculare formate din molecule HD și D<sub>2</sub> (alături de moleculele de H<sub>2</sub>) [243], [274].

Să discutăm acum structura hiperfină a nivelelor de energie ale atomului de hidrogen.

Existența unui spin  $I = 1/2$  la proton conduce la despicarea fiecărui nivel al atomului de hidrogen obișnuit cu o valoare dată a lui  $J$  în două nivele cu valorile  $F = J - 1/2$  și  $F = J + 1/2$ . În particular, nivelul fundamental al atomului de hidrogen  $1s \ ^2S_{1/2}$  se despică în nivelele cu  $F = 0$  și  $F = 1$  (fig. 16.4 a). Nivelele atomului de hidrogen greu, deuteriu, se despică

în trei nivele pentru  $J \geq 3/2$  ( $F = J + 1, J, J - 1$ ) și în două nivele pentru  $J = 1/2$  ( $F = 3/2, 1/2$ ). Despicarea în două nivele are loc și pentru nivelul fundamental  $1s^2S_{1/2}$  al atomului de deuteriu (fig. 16.4 b).

Mărimile despicării pentru nivelele fundamentale ale atomilor de H și D au fost determinate cu o precizie extrem de mare cu ocazia studierii rezonanței magnetice în fascicule atomice [272].

Măsurind frecvențele tranzițiilor  $\Delta F = 1$ ,  $\Delta m = \pm 1$  dintre subnivelele Zeeman în funcție de intensitatea câmpului, se poate determina cu ușurință și diferența  $\delta_{J-1/2, J+1/2}$  dintre nivelele  $F = J + 1/2$  și  $F = J - 1/2$  în lipsa câmpului: pentru atomul de hidrogen

$$1s^2S_{1/2} \quad \delta_{0,1} = 1\,420,40573 \pm 0,00005 \text{ MHz} \approx \approx 0,04771 \text{ cm}^{-1}; \quad (16.42)$$

pentru atomul de deuteriu

$$1s^2S_{1/2} \quad \delta_{1/2, 3/2} = 327,38430 \pm 0,00003 \text{ MHz} \approx \approx 0,01092 \text{ cm}^{-1}. \quad (16.43)$$

Tranziției  $F = 1 \rightarrow F = 0$  dintre nivelele de structură hiperfină ale nivelului fundamental al atomului de hidrogen îi corespunde, în conformitate cu (16.42), frecvența 1420 MHz, ceea ce dă o lungime de undă  $\lambda = 21,1 \text{ cm}$ . Linia de emisie corespunzătoare se observă experimental; este linia emisiei radio din cosmos. În cazul de față avem o emisie spontană care devine posibilă în ciuda

probabilității de tranziție  $A$  foarte mici (aproximativ  $2,85 \cdot 10^{-15} \text{ s}^{-1}$  [153], ceea ce corespunde unui timp de viață  $\tau \approx 3,5 \cdot 10^{14} \text{ s}$ ), ca urmare a densității de substanță extrem de mici; această linie este emisă de atomii de hidrogen, elementul cel mai răspândit în univers, care umple cu o densitate foarte mică spațiul interstelar. Linia hidrogenului  $\lambda = 21,1 \text{ cm}$  din spectrul emisiei radio din cosmos este deocamdată singura linie din domeniul radiofrecvențelor care a putut fi observată în emisie spontană.

Mărima (16.42), în conformitate cu (16.17), este egală cu constanta interacțiunii magnetice  $A$ . Valoarea lui  $A$  poate fi calculată pentru un atom hidrogenoid. În conformitate cu calculul bazat pe mecanica cuantică, ea se constată a fi [32]

$$A = \frac{R\alpha^2 Z^3}{n^3 \left(l + \frac{1}{2}\right) j(j+1)} \frac{m_e}{m_p} g_I, \quad (16.44)$$

adică proporțională cu pătratul constantei structurii fine  $\alpha$  și cu factorul  $g_I$ . Cunoscând valoarea acestui factor, cum și valoarea lui  $A$  determinată

experimental, putem determina constanta  $\alpha$ . Acest procedeu permite să se obțină valoarea lui  $\alpha$  cu o foarte mare precizie.

Formula (16.44) se obține cu ocazia calculării energiei de interacțiune a momentului magnetic nuclear  $\mu_I = g_I \mu_{\text{nuc}} \mathbf{I} = g_I' \mu_B \mathbf{I}$  în câmpul magnetic creat într-un atom hidrogenoid de către un electron aflat într-o stare caracteristică prin numerele cuantice  $n, l$  și  $j$  (vezi (16.12) și mai jos).

Constanta  $A$  este proporțională cu  $\mu_I$  și, prin urmare, cu  $g_I$ . Pentru atomul de hidrogen aflat în starea fundamentală  $1s^2S_{1/2}$  ( $n = 1, l = 0, J = j = 1/2, F = 0, 1$ ), în conformitate cu (16.17) și (16.44),

$$\delta_{0,1} = A = \frac{8}{3} R\alpha^2 \frac{m_e}{m_p} g_I. \quad (16.45)$$

Pentru determinarea cea mai precisă a valorii lui  $\alpha$  cu ajutorul valorii (16.42) a despicării hiperfine și a valorii factorului  $g$  pentru proton, în formula (16.45) trebuie introduse o serie de corecții, în particular corecția care ține seama de anomalia momentului magnetic al electronului (vezi p. 480) și valoarea masei reduse  $m$  a atomului (ceea ce dă factorul  $\left(\frac{m}{m_e}\right)^3$  din formulele (16.44

și (16.45)). În cele din urmă pentru  $\alpha$  se obține valoarea

$$\alpha = \frac{1}{137,0387 \pm 0,0010}, \quad (16.46)$$

în foarte bun acord cu valoarea

$$\alpha = \frac{1}{137,0390 \pm 0,0012}, \quad (16.47)$$

care se obține din măsurarea structurii fine a nivelului  $n = 2$  a atomului de hidrogen (vezi p. 231).

În conformitate cu (16.17), mărimea (16.43) este egală cu  $\frac{3}{2} A$ .

Menționăm că în acest caz, deși  $I > 1/2$ , putem utiliza ca și înainte formula (16.17), care depinde numai de constanta  $A$ , nu și de constanta  $B$ , care ține seama de interacțiunea cvadripolară. Într-adevăr, pentru  $J = 1/2$ , termenul cvadripolar din (16.24) nu depinde de  $F$  și la construirea diferenței  $\delta_{F, F+1} = \Delta E_{F+1} - \Delta E_F$  acest termen se reduce\*.

Valoarea numerică a lui  $A$  pentru starea  $1s^2S_{1/2}$  a atomului de deuteriu este, în baza (16.43),

$$A = \frac{2}{3} \delta_{1/2, 3/2} = 218,25620 \pm 0,00002 \text{ MHz}. \quad (16.48)$$

Raportul constantelor  $A$  pentru H și D trebuie să fie egal, în baza relației (16.44), cu raportul factorilor  $g_I$ . Într-adevăr,  $\frac{A_H}{A_D} = \frac{1\,420,40}{218,26} = 6,508$  este apropiat de  $\frac{g_H}{g_D} = \frac{5,5855}{0,8574} = 6,515$ .

\* Atât pentru  $F = I + 1/2$ , cât și pentru  $F = I - 1/2$ , mărimea  $C(C+1)$  din (16.24) este egală cu  $I(I+1)$ , vezi mai jos p. 531.

O anumită discordanță între valorile  $\frac{A_H}{A_D}$  și  $\frac{g_H}{g_D}$  se datorește deosebirii dintre masele reduse ale atomilor de hidrogen și deuteriu, cum și altor efecte condiționate de proprietățile deuterionului. La luarea în considerare a deosebirii dintre masele reduse, prin introducerea factorului  $\left(\frac{m}{m_0}\right)^3$  (vezi mai sus, p. 523), discordanța relativă reprezintă  $1,7 \cdot 10^{-4}$  [42].

În conformitate cu formula (16.44) în cazul unui atom hidrogenoid dat, mărimea  $A$  și, prin urmare, distanța dintre nivelele structurii hiperfine descresc o dată cu creșterea numerelor cuantice  $n$ ,  $l$  și  $j$ . În particular, pentru nivelele  $2s$   $^2S_{1/2}$ ,  $2p$   $^2P_{1/2}$  și  $2p$   $^2P_{3/2}$  ale atomului de hidrogen, aceste distanțe sînt mai mici decît pentru nivelul  $1s$   $^2S_{1/2}$  de 8, 24 și, respectiv, 60 de ori\*.

Micșorînd valoarea despicării pentru atomul de hidrogen (16.42) de 8, 24 și 60 de ori, obținem despicările pentru stările bîcuanțice:

$$\left. \begin{aligned} 2s \ ^2S_{1/2} (n=2, l=0, J=j=\frac{1}{2}, F=0, 1) \ \delta_{0,1} &= 177,551 \text{ MHz}, \\ 2p \ ^2P_{1/2} (n=2, l=1, J=j=\frac{1}{2}, F=0, 1) \ \delta_{0,1} &= 59,184 \text{ MHz}, \\ 2p \ ^2P_{3/2} (n=2, l=1, J=j=\frac{3}{2}, F=1, 2) \ \delta_{1,2} &= 23,673 \text{ MHz}. \end{aligned} \right\} \quad (16.49)$$

Măsurarea directă a structurii hiperfine a nivelului metastabil  $2s$   $^2S_{1/2}$  al atomului de hidrogen, efectuată prin metoda rezonanței magnetice în fascicul atomic [273], a dat valoarea  $2s$   $^2S_{1/2} \ \delta_{0,1} = 177,5566 \pm 0,0003 \text{ MHz} \approx 0,00591 \text{ cm}^{-1}$ , (16.50)

în bun acord cu valoarea corespunzătoare (16.49).

Am analizat structura hiperfină a nivelelor atomului de hidrogen. Cu ocazia tranzițiilor dintre două nivele avînd o structură hiperfină, trebuie să se obțină structura hiperfină a liniilor spectrale corespunzătoare, care poate fi calculată cu ușurință pornind de la mărimea despicărilor (vezi (16.17) și (16.44)) și regulile de selecție (16.25). Această structură nu poate fi însă rezolvată din cauza valorilor mici ale despicărilor relative ale liniilor situate în domeniile spectrale vizibil și ultraviolet.

În particular, pentru liniile seriei Lyman (vezi fig. 1.2, p. 23), cu  $\nu \approx 100\,000 \text{ cm}^{-1}$  și o despicare a nivelului inferior  $1s$   $^2S_{1/2}$  egală, conform (16.42), cu  $0,048 \text{ cm}^{-1}$ , mărimea relativă a despicării reprezintă aproximativ  $5 \cdot 10^{-7}$ . În mod analog, pentru liniile seriei Balmer, cu  $\nu \approx 20\,000 \text{ cm}^{-1}$  și o despicare a nivelului inferior  $2s$   $^2S_{1/2}$  egală, conform (16.50), cu  $0,0059 \text{ cm}^{-1}$ , mărimea corespunzătoare este de aproximativ  $3 \cdot 10^{-7}$ . Aceste valori se situează la limita rezolvării aparatelor optice cu o mare putere de rezoluție, în particular a etalonului Fabry-Perrot, frecvent utilizat pentru cercetări de structură hiperfină. În afară de aceasta, pentru atomul de hidrogen, lărgimea Doppler relativă, chiar la temperaturi foarte joase, este de ordinul a  $10^{-6}$  (vezi (5.149)); pentru  $T = 4^\circ\text{K}$  și  $\mu = 1$ ,  $\frac{\Delta\nu}{\nu} = 1,42 \cdot 10^{-6} \frac{v_0}{c}$ , și numai cînd se lucrează cu fascicule atomice se pot obține linii spectrale suficient de înguste.

\* S-a ținut seama de faptul că pentru nivelul  $2p$   $^2P_{3/2}$ , în conformitate cu (16.17),  $\delta_{1,2} = 2,4$ .

În cazul atomului de hidrogen se relevă destul de bine avantajele metodelor radiospectroscopice (în particular ale metodei de rezonanță magnetică în fascicule atomice), care permit să se măsoare distanțe foarte mici între nivele de energie și, în același timp, cu o foarte mare precizie. Trebuie menționat însă că aceste metode sînt aplicabile în primul rînd pentru studiul stărilor normale ale atomilor. Ele pot fi numai cu greu aplicate la studiul stărilor excitate metastabile, iar pentru studiul stărilor excitate cu un timp de viață scurt, ele, practic, nu sînt utilizabile. Asemenea cercetări pot fi totuși efectuate, combinînd metodele optice și radiospectroscopice (vezi mai jos despre metoda dublei rezonanțe, p. 537).

## § 16.4. MOMENTELE NUCLEELOR ȘI STRUCTURA HIPERFINĂ A NIVELELOR ȘI LINIILOR SPECTRALE ALE ATOMILOR COMPLICĂȚI

În momentul de față dispunem de un bogat material privind momentele nucleelor. Aproape pentru toate nucleele stabile avînd momente mecanice diferite de zero au fost determinate valorile acestor momente și, cu o precizie mai mare sau mai mică, valorile momentelor magnetice corespunzătoare. Pentru numeroase nuclee stabile avînd spinul  $I \geq 1/2$ , au fost găsite valorile momentelor de cvadripol. Există unele date, e drept mult mai puțin complete, cu privire la momentele nucleelor nestabile.

În tabela 16.1 sînt prezentate principalele date cu privire la momentele nucleelor stabile, cum și ale unor nuclee nestabile [30], [42]\*. Datele din partea stîngă a tabelii se referă la nuclee impar-pare și impar-impare (ultimele sînt scoase în evidență cu caractere cursive), iar în partea dreaptă la nuclee par-impare.

După cum arată tabela, un număr mare de nuclee au spinul  $I = 1/2$  și  $I = 3/2$ , însă există un număr suficient de nuclee, mai ales grele, avînd valori  $I > 3/2$ . De exemplu, pentru  $\text{Bi}^{209}$   $I = 9/2$ \*\*.

Momentele magnetice ale nucleelor au valori cuprinse între zecimi de  $\mu_{\text{nuc}}$  și pînă la  $5-6 \mu_{\text{nuc}}$ . Ele sînt atît pozitive, cît și negative; pentru nuclee impar-pare, valorile momentelor magnetice sînt, de regulă, pozitive, iar pentru majoritatea nucleelor par-impare aceste valori sînt negative. Deosebirea de semn se explică în mod natural pe baza concepțiilor despre păturile nucleare, conform cărora momentele nucleelor impar-pare sînt determinate de protoni (momentul magnetic al protonului  $\mu_p > 0$ ), iar momentele nucleelor par-impare sînt determinate de neutroni (momentul magnetic al neutronului  $\mu_n < 0$ ); vezi mai jos § 16.6, p. 549.

Cele mai precise valori ale momentelor magnetice au fost obținute prin metode radiospectroscopice de rezonanță magnetică în fascicule moleculare și atomice, cum și prin metoda rezonanței magnetice nucleare. Precizia acestor date este de  $10^{-4}$  și chiar mai mare. Mai puțin precise sînt datele obținute cu ocazia studiului structurii hiperfine a liniilor spectrale. Erorile cu care sînt date valorile numerice ale momentelor magnetice prezentate în tabelă reprezintă una sau cîteva unități la ultima zecimală.

\* În tabelă nu sînt incluse datele cu privire la proton, neutron și deuterion, analizate în § 16.3.

\*\* Pentru nuclee nestabile au fost găsite de asemenea și valori  $I > 9/2$  (de exemplu  $I = 8$  pentru  $\text{Cs}^{134}$ ).

Tabela 16.1

## Momentele nucleelor stabile

Nuclee impar-pare și impar-impar						Nuclee par-impar							
Nucleul	Z	A - Z	I	$\mu$ (in $\mu_{\text{nuc}}$ )	$Q$ (in $10^{-24} \text{ cm}^2$ )	Configurația	Nucleul	Z	A - Z	I	$\mu$ (in $\mu_{\text{nuc}}$ )	$Q$ (in $10^{-24} \text{ cm}^2$ )	Configurația
$\text{T}^3+$	1	2	1/2	2,9788		$1s_{1/2}$	$\text{He}^3$	2	1	1/2	-2,1274		$1s_{1/2}$
$\text{Li}^6$	3	3	1	0,82193		$(2p_{3/2})_2 (2p_{3/2})_1$	$\text{Be}^9$	4	5	3/2	-1,1773	0,02	$2p_{3/2}^2$
$\text{Li}^7$	3	4	3/2	3,2560		$2p_{3/2}$							
$\text{B}^{10}$	5	5	3	1,8006		$2p_{3/2}$	$\text{C}^{13}$	6	7	1/2	0,70216		$2p_{1/2}$
$\text{B}^{11}$	5	6	3/2	2,6880	0,0355	$(2p_{3/2})_2 p (2p_{3/2})_1$							
$\text{N}^{14}$	7	7	1	0,40357	0,02	$(2p_{1/2})_2 p (2p_{1/2})_1$	$\text{O}^{17}$	8	9	5/2	-1,8930	-0,004	$3d_{5/2}$
$\text{N}^{15}$	7	8	1/2	-0,2830		$2p_{1/2}$							
$\text{F}^{19}$	9	10	1/2	2,6285		$2s_{1/2}$	$\text{Ne}^{21}$	10	11	3/2	<0		$3d_{5/2}^2$
$\text{Na}^{23}$	11	12	3/2	2,2161	0,11	$3d_{3/2}^2$	$\text{Mg}^{25}$	12	13	5/2	-0,85471		$3d_{5/2}^2$
$\text{Al}^{27}$	13	14	5/2	3,6385	0,149	$3d_{5/2}^2$	$\text{Si}^{29}$	14	15	1/2	-0,55476		$2s_{1/2}$
$\text{P}^{31}$	15	16	1/2	1,1316		$2s_{1/2}$	$\text{S}^{33}$	16	17	3/2	0,64274	-0,064	$3d_{3/2}$
$\text{Cl}^{35}$	17	18	3/2	0,82088	-0,0789	$3d_{3/2}$							
$\text{Cl}^{37}$	17	20	3/2	0,6833	-0,0621	$3d_{3/2}$	$\text{Ca}^{43}$	20	23	7/2	-1,3172		$4f_{7/2}$
$\text{K}^{39}$	19	20	3/2	0,3909	0,14	$3d_{3/2}^2$							
$\text{K}^{40+}$	19	21	4	-1,2918		$(3d_{3/2}^2) p (4f_{7/2})_1$							
$\text{K}^{41}$	19	22	3/2	0,2151		$3d_{3/2}^2$	$\text{Ti}^{47}$	22	25	5/2	-0,7881		$4f_{7/2}$
$\text{Sc}^{45}$	21	24	7/2	4,7490		$4f_{7/2}$	$\text{Ti}^{48}$	22	27	7/2	-1,1038		$4f_{7/2}$

V <sup>50</sup>	23	27	6	3,3413		(4f <sub>7/2</sub> ) <sub>2</sub> (4f <sub>7/2</sub> ) <sub>1</sub>	Cr <sup>53</sup>	24	29	3/2	-0,4744		3p <sub>3/2</sub>
V <sup>51</sup>	23	28	7/2	5,139		4f <sub>7/2</sub>							
Mn <sup>55</sup>	25	30	5/2	3,4614	~0,5	4f <sub>7/2</sub>	Fe <sup>57</sup>	26	31	~0			
Co <sup>59</sup>	27	32	7/2	4,6488	>0	4f <sub>7/2</sub>	Ni <sup>61</sup>	28	33	~0			
Cu <sup>63</sup>	29	34	3/2	2,2266	-0,16	3p <sub>3/2</sub>	Zn <sup>67</sup>	30	37	5/2	0,8735		4f <sub>5/2</sub>
Cu <sup>65</sup>	29	36	3/2	2,3847	-0,15	3p <sub>3/2</sub>							
Ga <sup>69</sup>	31	38	3/2	2,0160	0,178	3p <sub>3/2</sub>	Ge <sup>73</sup>	32	41	9/2	-0,8791	-0,21	5g <sub>9/2</sub>
Ga <sup>71</sup>	31	40	3/2	2,5616	0,112	3p <sub>3/2</sub>							
As <sup>75</sup>	33	42	3/2	1,4349	0,3	4f <sub>5/2</sub>	Se <sup>77</sup>	34	43	1/2	0,5341		3p <sub>1/2</sub>
Br <sup>79</sup>	35	44	3/2	2,0992	0,355	3p <sub>3/2</sub>	Kr <sup>83</sup>	36	47	9/2	-0,9671	0,15	5g <sub>9/2</sub>
Br <sup>81</sup>	35	46	3/2	2,2625	0,280	3p <sub>3/2</sub>							
Ru <sup>85</sup>	37	48	5/2	1,3482	0,30	4f <sub>5/2</sub>	Sr <sup>87</sup>	38	49	9/2	-1,0829		5g <sub>9/2</sub>
Ru <sup>97</sup>	37	50	3/2	2,7414	0,14	3p <sub>3/2</sub>							
Y <sup>89</sup>	39	50	1/2	-0,1368		3p <sub>1/2</sub>	Zr <sup>91</sup>	40	51	5/2	-1,1		4d <sub>5/2</sub>
Nb <sup>93</sup>	41	52	9/2	6,1437		5g <sub>9/2</sub>	Mo <sup>95</sup>	42	53	5/2	-0,9290		4d <sub>5/2</sub>
							Mo <sup>97</sup>	42	55	5/2	-0,9485		4d <sub>5/2</sub>
Tc <sup>99+</sup>	43	56	9/2	5,6572		5g <sub>9/2</sub>	Ru <sup>99</sup>	44	55	5/2			4d <sub>5/2</sub>
							Ru <sup>101</sup>	44	57	5/2			4d <sub>5/2</sub>
Rh <sup>103</sup>	45	58	1/2	-0,11		3p <sub>1/2</sub>	Pd <sup>105</sup>	46	59	5/2	-0,6		4d <sub>5/2</sub>
Ag <sup>107</sup>	47	60	1/2	-0,1130		3p <sub>1/2</sub>	Cd <sup>111</sup>	48	63	1/2	-0,59216		3s <sub>1/2</sub>
Ag <sup>109</sup>	47	62	1/2	-0,1299		3p <sub>1/2</sub>	Cd <sup>113</sup>	48	65	1/2	-0,61947		3s <sub>1/2</sub>
In <sup>115</sup>	49	64	9/2	5,5232	0,750	5g <sub>9/2</sub>	Sn <sup>115</sup>	50	65	1/2	-0,91319		3s <sub>1/2</sub>
In <sup>115</sup>	49	66	9/2	5,5344	0,761	5g <sub>9/2</sub>	Sn <sup>117</sup>	50	67	1/2	-0,99489		3s <sub>1/2</sub>



Tabela 16.1 (Continuare)

Nuclee impar-pare și impar-impare						Nuclee par-impare							
Nucleul	Z	A - Z	I	$\mu$ ( $\ln \mu_{\text{nuc}}$ )	Q ( $\ln 10^{-24} \text{ cm}^2$ )	Configurația	Nucleul	Z	A - Z	I	$\mu$ ( $\ln \mu_{\text{nuc}}$ )	Q ( $\ln 10^{-24} \text{ cm}^2$ )	Configurația
SB <sup>121</sup>	51	70	5/2	3,3418	-0,5	4d <sub>5/2</sub>	Te <sup>123</sup>	52	71	1/2	-0,7359		3s <sub>1/2</sub>
SB <sup>123</sup>	51	72	7/2	2,5333	-0,7	5g <sub>7/2</sub>	Te <sup>125</sup>	52	73	1/2	-0,8872		3s <sub>1/2</sub>
J <sup>127</sup>	53	74	5/2	2,7935	-0,59	4d <sub>5/2</sub>	Xe <sup>129</sup>	54	75	1/2	-0,77255		3s <sub>1/2</sub>
J <sup>129 *</sup>	53	76	7/2	2,6030	-0,43	5g <sub>7/2</sub>	He <sup>131</sup>	54	77	3/2	+0,68680	-0,12	3d <sub>3/2</sub>
CS <sup>133</sup>	55	78	7/2	2,5789	-0,003	5g <sub>7/2</sub>	Ba <sup>135</sup>	56	79	3/2	0,8306		3d <sub>3/2</sub>
							Ba <sup>137</sup>	56	81	3/2	0,9290		3d <sub>3/2</sub>
La <sup>139</sup>	57	82	7/2	2,761	0,9	5g <sub>7/2</sub>							3d <sub>3/2</sub>
P <sup>141</sup>	59	82	5/2	3,9	-0,05	4d <sub>5/2</sub>	Nd <sup>143</sup>	60	83	7/2	-1,0		5f <sub>7/2</sub>
							Nd <sup>145</sup>	60	85	7/2	-0,65		5f <sub>7/2</sub>
							Sm <sup>147</sup>	62	85	7/2	-0,7		5f <sub>7/2</sub>
							Sm <sup>149</sup>	62	87	7/2	-0,6		5f <sub>7/2</sub>
Eu <sup>151</sup>	63	88	5/2	3,4	1,2	4d <sub>5/2</sub>	Gd <sup>155</sup>	64	91	>5/2	-0,2		
Eu <sup>153</sup>	63	90	5/2	1,5	2,5	5g <sub>7/2</sub>	Gd <sup>157</sup>	64	93	>5/2	-0,3		
Tb <sup>159</sup>	65	94	3/2	1,5		4d <sub>3/2</sub>	Dy <sup>161</sup>	66	95				
							Dy <sup>163</sup>	66	97				
Ho <sup>165</sup>	67	98	7/2			5g <sub>7/2</sub>	Er <sup>167</sup>	68	99	7/2	0,5	~10	5f <sub>7/2</sub>
Tm <sup>169</sup>	69	100	1/2	-0,20			Yb <sup>171</sup>	70	101	1/2	0,45		
							Yb <sup>173</sup>	70	103	5/2	-0,66	3,9	5f <sub>7/2</sub>

Lu <sup>175</sup>	71	104	7/2	2,9	5g <sub>7/2</sub>	Hf <sup>177</sup>	72	105	>1/2			
Ta <sup>181</sup>	73	108	7/2	2,1	5g <sub>7/2</sub>	Hf <sup>179</sup>	72	107	>1/2			
Re <sup>185</sup>	75	110	5/2	3,1437	4d <sub>5/2</sub>	W <sup>183</sup>	74	109	1/2	0,1185		
Re <sup>187</sup> *	75	112	5/2	3,1760	4d <sub>5/2</sub>	Os <sup>187</sup>	76	111				
Ir <sup>191</sup>	77	114	3/2	0,17	4d <sub>3/2</sub>	Os <sup>189</sup>	76	113	3/2	0,6559		4p <sub>1/2</sub>
Ir <sup>193</sup>	77	116	3/2	0,17	4d <sub>3/2</sub>	Pt <sup>195</sup>	78	117	1/2	0,6060		
Au <sup>197</sup>	79	118	3/2	0,14	4d <sub>3/2</sub>							
						Hg <sup>199</sup>	80	119	1/2	0,5041		4p <sub>1/2</sub>
Tl <sup>203</sup>	81	122	1/2	1,5960	4d <sub>3/2</sub>	Hg <sup>201</sup>	80	121	3/2	-0,5590	0,65	4p <sub>3/2</sub>
Tl <sup>205</sup>	81	124	1/2	1,6115	4d <sub>3/2</sub>	Pb <sup>207</sup>	82	125	1/2	0,5894		4p <sub>1/2</sub>
Bi <sup>209</sup>	83	126	9/2	4,080	3s <sub>1/2</sub>							
Ac <sup>227</sup> *	89	138	3/2		6h <sub>9/2</sub>	U <sup>233</sup> *	92	141	5/2			
Pa <sup>231</sup> *	91	140	3/2			U <sup>235</sup> *	92	143	7/2	-0,8		
						Pu <sup>239</sup> *	94	145	1/2	0,4		
						Pu <sup>241</sup> *	94	147	5/2	1,4		
Np <sup>237</sup> *	93	146	5/2	6,0								
Np <sup>239</sup> *	93	146	1/2									
Am <sup>243</sup> *	95	148	5/2									

\* Nucleul nestabil

Momentele de cvadripol ale nucleelor cresc o dată cu creșterea masei nucleului. Pentru nuclee ușoare ele sînt de ordinul  $10^{-26}$  cm<sup>2</sup>, iar pentru nuclee grele de ordinul  $10^{-24}$  cm<sup>2</sup>. Valorile momentului de cvadripol sînt atît pozitive (acestea corespund nucleelor alungite), cît și negative (ultimele corespund nucleelor turtite) (vezi p. 514).

Precizia de determinare a momentelor de cvadripol nu este mare, ea reprezentînd, de regulă, procente sau chiar zeci de procente. Aceasta se datorește în primul rînd faptului că constanta interacțiunii cvadripolare (16.21), care reprezintă produsul dintre momentul cvadripolar  $eQ$  și gradientul  $\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial z}$  al cîmpului electric creat de electron în locul în care se găsește

nucleul, se determină direct din date experimentale. Gradientul  $\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial z}$  se obține cu ajutorul unor calcule aproximative, a căror precizie de regulă, nu este mare. Cu o precizie apreciabilă poate fi obținut numai raportul momentelor de cvadripol ale nucleelor izotopilor unui aceluiași element pe calea determinării constantei interacțiunii de cvadripol pentru acești izotopi în condiții identice (de exemplu pentru același atom sau moleculă), adică pentru aceeași valoare  $\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial z}$ ; atunci raportul  $\frac{B_1}{B_2}$  al constantelor interacțiunii de cvadripol dă raportul  $\frac{Q_1}{Q_2}$  al momentelor de cvadripol.

Să analizăm acum structura hiperfină a nivelelor de energie și a liniilor spectrale ale atomului, condiționată de existența unui moment  $I$  la nucleu. Așa cum am văzut în § 16.2, fiecare nivel atomic cu un moment electronic total  $J$ , se despică în  $2I + 1$  (pentru  $I \leq J$ ) sau  $2J + 1$  (pentru  $I \geq J$ ) nivele, caracterizate prin valorile (16.16) ale numărului cuantic  $F$ ,  $F = J + I$ ,  $J + I - 1$ , ...,  $J - I$  și ale energiei suplimentare (16.24). Diferența energiilor a două nivele cu  $F = F_2$  și  $F = F_1$  este egală, respectiv, cu

$$\delta_{F_1, F_2} = \frac{A}{2} (C_2 - C_1) + \frac{3}{8} B \frac{C_2(C_2 + 1) - C_1(C_1 + 1)}{I(2I - 1)J(2J - 1)}, \quad (16.51)$$

adică depinde de constanta  $A$  a interacțiunii magnetice și de constanta  $B$  a interacțiunii de cvadripol.

Cele mai simple sînt cazurile în care cel de-al doilea termen din (16.51) se anulează; atunci despicarea nivelului cu  $J$  dat depinde numai de  $A$ , adică este condiționată în întregime de interacțiunile magnetice. Pentru  $F_2 = F_1 + 1$ , formula (16.51) se reduce la formula (16.17).

Asemenea cazuri se realizează cînd  $B = \frac{1}{4} eQ \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial z} = 0$  sau  $C_2(C_2 + 1) - C_1(C_1 + 1) = 0$ . Aceasta are loc în următoarele situații:

1. Pentru toate nucleele cu  $I = 1/2$ . În acest caz, momentul de cvadripol  $Q = 0$  (vezi p. 508),  $B = 0$ . Fiecare nivel cu  $J \geq 1/2$  se despică în două nivele cu  $F = J + 1/2$  și  $F = J - 1/2$  și, aplicînd formula (16.17), obținem mărimea despicării hiperfine

$$\delta_{J-1/2, J+1/2} = A \left( J + \frac{1}{2} \right). \quad (16.52)$$

Un exemplu concret îl constituie structura hiperfină a nivelelor atomilor de H și D, discutată în paragraful precedent.

2. Pentru toate nivelele cu  $J = 1/2$ , indiferent de valoarea lui  $I$ . Pentru două valori posibile  $F_2 = I + 1/2$  și  $F_1 = I - 1/2$ , diferența  $C_2(C_2 + 1) - C_1(C_1 + 1)$  se anulează (vezi p. 523).

Într-adevăr, în conformitate cu (16.23), pentru  $J = 1/2$  și  $F_2 = I + 1/2$  avem

$$C_2 = F_2(F_2 + 1) - I(I + 1) - J(J + 1) = \left( I + \frac{1}{2} \right) \left( I + \frac{3}{2} \right) - \frac{3}{4} - I(I + 1) = I,$$

adică  $C_2(C_2 + 1) = I(I + 1)$ , și pentru  $J = \frac{1}{2}$ ,  $F_1 = I - \frac{1}{2}$

$$C_1 = F_1(F_1 + 1) - I(I + 1) - J(J + 1) = \left( I - \frac{1}{2} \right) \left( I + \frac{1}{2} \right) - \frac{3}{4} - I(I + 1) = -I - 1,$$

adică  $C_1(C_1 + 1) = I(I + 1)$ , de unde rezultă că

$$C_2(C_2 + 1) - C_1(C_1 + 1) = 0.$$

În cazul dat, analog cu (16.52), pentru despicarea hiperfină avem

$$\delta_{I-1/2, I+1/2} = A \left( I + \frac{1}{2} \right). \quad (16.53)$$

Drept exemplu poate servi despicarea nivelului  $n p^2 P_{1/2}$  pentru oricare  $I$ .

3. Pentru toate nivelele pentru care  $\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial z} = 0$ , indiferent de valorile

lui  $I$  și  $J$ , adică în cazul cînd gradientul cîmpului electric creat de electron se anulează. Acest gradient este nul pentru electronii păturilor complete și pentru electroni  $s$ ; el este diferit de zero în cazul în care în păturile exterioare ale atomului există electroni cu  $l > 0$ , în particular electroni  $p$ . În mod corespunzător,  $B = 0$  pentru nivelele  $ns^2 S_{1/2}$ ,  $ns n' s^2 S_1$  ș.a.m.d. și  $B \neq 0$  (pentru  $I \geq 1/2$ ) pentru nivelele  $n p^2 P_{3/2}^0$ ,  $n p^2 P_{3/2}^1$ ,  $n p^2 P_{1/2}$ ,  $n d^2 D_{5/2}$  ș.a.m.d.

Egalitatea cu zero a gradientului cîmpului pentru pături închise și pentru electroni  $s$  constituie o consecință a distribuției sferice a densității electronice față de nucleul atomului: într-adevăr, un gradient de cîmp diferit de zero, ca și oricare vector, se caracterizează printr-o direcție preferențială, iar în cazul unei distribuții sferice a densității electronice toate direcțiile din spațiu care trec prin nucleu sînt echivalente. În cazul unei distribuții cu simetrie axială a densității electronice (care are loc în particular pentru electroni  $p$ ), axa de simetrie reprezintă o direcție preferențială și gradientul cîmpului este orientat în lungul acestei axe; alegînd această axă drept axă  $z$ , avem

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial x} = \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial z} \neq 0 \quad (16.54)$$

(vezi (16.19); momentul mecanic electronic este și el orientat de-a lungul axei de simetrie a densității electronice).

Pentru  $I > 1/2$  și  $J > 1/2$ , numărul cuantic  $F$  capătă cel puțin trei valori, și pentru cazul considerat ( $\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial z} = 0$  și, prin urmare,  $Q = 0$ ) este caracteristică respectarea regulii intervalelor (16.17):

$$\delta_{F, F+1} : \delta_{F+1, F+2} : \dots = (F + 1) : (F + 2) : \dots \quad (16.55)$$

Spre deosebire de regula intervalelor pentru structura fină (pentru termenii de multiplu cu valori date ale lui  $L$  și  $S$  vezi (9.36), care este foarte aproximativă, regula intervalelor pentru structura hiperfină, în cazul  $\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial z} = 0$ , este respectată cu o foarte mare precizie. Abaterile de la această regulă constituie o dovadă a existenței interacțiunii de cvadripol\*.

Am discutat o serie de cazuri particulare. În cazul general când pentru  $I > 1/2$  pentru nivele cu  $J > 1/2$  gradientul câmpului  $\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial z} \neq 0$ , trebuie utilizată formula completă (13.51). Utilizând această formulă și cunoscând cel puțin două diferențe  $\delta_{F_1, F_2}$  dintre nivele vecine, putem găsi două constante  $A$  și  $B$ .

În cazul a două diferențe cunoscute, pentru determinarea lui  $A$  și  $B$  există două ecuații. În cazul când se cunosc trei sau mai multe diferențe, obținem un număr corespunzător de ecuații pentru găsirea aceluiași două constante, fapt care face ca determinarea lor să fie mai sigură. Dacă ecuațiile respective nu sînt compatibile, aceasta indică existența unor abateri de la formula (16.51), abateri care se pot datora unor momente de ordin superior, în primul rînd unui moment de octupol. La luarea în considerare a momentului de control trebuie adăugat la membrul drept al formulei (16.51) un termen de tipul  $C_f(F, I, J)$ , unde  $C$  este constanta interacțiunii de octupol, iar  $f(F, I, J)$  o anumită funcție de numere cuantice [275].

Cele mai precise date pentru structura hiperfină a nivelelor fundamentale pentru o serie de atomi complicați ale căror nuclee au un spin  $I \neq 0$  au fost găsite prin metoda rezonanței magnetice în fascicule atomice. Ca și în cazul atomului de hidrogen, s-au măsurat frecvențele tranzițiilor dintre subnivele în câmp magnetic și cu ajutorul lor s-au calculat, pe baza teoriei efectului Zeeman pentru structura hiperfină (vezi p. 516 și urm.; pentru amănunte vezi [32] și [42]), mărimile despicărilor.

Drept exemple tipice pot fi date valorile obținute pentru Na, Tl și Cl.

Pentru  $\text{Na}^{23}$  cu  $I = 3/2$ , starea fundamentală  $3s^2S_{1/2}$  se despică în nivele cu  $F = 2, 1$ , între care distanța este

$$\delta_{1,2} = 2A = 1\,771,631 \pm 0,002 \text{ MHz} \approx 0,059 \text{ cm}^{-1}. \quad (16.56)$$

Menționăm că în același timp au loc cazurile 2 ( $J = 1/2, C_2(C_2 + 1) - C_1(C_1 + 1) = 0$ ) și 3 (electron s,  $\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial z} = 0$ ), enumerate mai sus.

Pentru  $\text{Tl}^{203}$  și  $\text{Tl}^{205}$  cu  $I = 1/2$ , starea fundamentală  $6p^2P_{1/2}^0$  se despică în nivele cu  $F = 1, 0$ , între care distanțele sînt

$$\left. \begin{aligned} \text{Tl}^{203} \quad \delta_{1,0} &= A = 21\,106,1 \pm 0,5 \text{ MHz} \approx 0,704 \text{ cm}^{-1}, \\ \text{Tl}^{205} \quad \delta_{1,0} &= A = 21\,311,5 \pm 0,2 \text{ MHz} \approx 0,711 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned} \right\} \quad (16.57)$$

Aici se realizează simultan cazurile 1 ( $I = 1/2, Q = 0$ ) și 2 ( $J = 1/2$ ).

Pentru atomii de Na și Tl avem despicări condiționate numai de interacțiuni magnetice, ca și în cazul atomului de hidrogen. Mărimile abso-

lută a despicărilor poate fi reprezentată cu ajutorul unei formule analoge cu formula (16.44) pentru un atom hidrogenoid în care  $Z^*$  și  $n^*$  s-au înlocuit prin niște valori efective [32]. Pentru atomii grei, un exemplu tipic fiind Tl, se observă despicări apreciabile, de ordinul zecimilor de  $\text{cm}^{-1}$ , fapt condiționat de valorile mari ale sarcinilor nucleare efective.

Pentru  $\text{Cl}^{35}$  și  $\text{Cl}^{37}$  cu  $I = 3/2$ , starea fundamentală  $3p^5^2P_{3/2}^0$  se despică în patru nivele cu  $F = 3, 2, 1, 0$ . Aici avem de-a face cu cazul general când trebuie ținut seama de interacțiunea de cvadripol, și formula (16.51) ne dă

$$\delta_{0,1} = A + B; \quad \delta_{1,2} = 2A - B; \quad \delta_{2,3} = 3A - B. \quad (16.58)$$

Din valorile distanțelor  $\delta_{0,1}$ ,  $\delta_{1,2}$  și  $\delta_{2,3}$  găsite experimental și utilizînd relația (16.58) se pot găsi valorile  $A$  și  $B$ :

$$\left. \begin{aligned} \text{Cl}^{35} \quad \left\{ \begin{aligned} A &= 205,050 \pm 0,005 \text{ MHz} \approx 0,00685 \text{ cm}^{-1}, \\ B &= 54,873 \pm 0,005 \text{ MHz} \approx 0,00185 \text{ cm}^{-1}, \end{aligned} \right. \\ \text{Cl}^{37} \quad \left\{ \begin{aligned} A &= 170,681 \pm 0,010 \text{ MHz} \approx 0,00569 \text{ cm}^{-1}, \\ B &= 43,253 \pm 0,001 \text{ MHz} \approx 0,00144 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned} \right. \end{aligned} \right\} \quad (16.59)$$

Observăm că în cazul de față despicarea este condiționată atît de interacțiunile magnetice, cît și de cele electrostatice, ultima interacțiune fiind de cîteva ori mai mică decît primele (vezi p. 516).

Există și cazuri în care  $B > A$ . Un asemenea caz se realizează pentru  $\text{I}^{127}$  cu  $I = 5/2$ . Nivelul fundamental al atomului,  $5p^5^2P_{3/2}^0$ , se despică în patru nivele cu  $F = 4, 3, 2, 1$ , și pentru  $A$  și  $B$  se obțin valorile

$$\text{I}^{127} \quad \left\{ \begin{aligned} A &= 827,265 \pm 0,003 \text{ MHz} \approx 0,0276 \text{ cm}^{-1}, \\ B &= 1\,146,356 \pm 0,010 \text{ MHz} \approx 0,0382 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned} \right. \quad (16.60)$$

Menționăm că aici există abateri de la formula (16.51), care se explică prin existența unei interacțiuni de octupol cu constanta  $C = 0,0023 \pm 0,0004 \text{ MHz}$ . Din mărimea acestei constante se poate calcula valoarea  $\Omega$  a momentului de octupol egală cu  $\Omega = (0,17 \pm 0,03) \cdot 10^{-24} \mu_{\text{nucl}}$ . Valoarea respectivă are un ordin de mărime corect  $\mu_{\text{nucl}} R^2$ , unde  $R$  reprezintă dimensiunile nucleului\* (vezi [42], p. 243, și [70], p. 129 și 137).

Structura hiperfină a nivelelor de energie atomice poate fi determinată pe calea studierii prin metode optice a structurii hiperfine a liniilor spectrale în domeniile vizibil și ultraviolet ale spectrului. Precizia metodelor optice este mult mai mică decît precizia metodei rezonanței magnetice în fascicule atomice; în cele mai favorabile cazuri, despicările se determină cu o precizie pînă la zecimi de procent, iar în mod obișnuit cu o precizie de ordinul procentelor. Totuși, aceste metode permit să se găsească despicările nu numai pentru termenii normali, ci și pentru nivelele atomice excitate, și din punct de vedere experimental prezintă un domeniu de aplicabilitate mai mare în comparație cu metoda rezonanței magnetice în fascicule atomice. Metodele optice sînt deosebit de eficace pentru deter-

\* Ordinul de mărime al momentelor electrice cu  $l$  dat (vezi p. 508) este  $eR^l$ , iar cel al momentelor magnetice cu  $l$  dat  $\mu R^{l-1}$ , unde  $\mu$  este momentul magnetic de dipol ( $l = 1$ ). Pentru octupol  $l = 3$ .

minarea valorilor spinului nuclear și pentru evaluarea aproximativă a mărimii momentelor magnetice nucleare.

Linia spectrală care are o structură hiperfină prezintă un ansamblu de componente corespunzătoare tranzițiilor dintre două nivele despicate, superior și inferior, cu valorile  $F_1 = J_1 + I$ ,  $J_1 + I - 1, \dots, |J_1 - I|$  și  $F_2 = J_2 + I$ ,  $J_2 + I - 1, \dots, |J_2 - I|$ . În conformitate cu regulile de selecție sînt permise tranzițiile  $F_2 = F_1$ ,  $F_1 \pm 1$  și tabloul structurii hiperfine ce se obține este analog cu tabloul structurii fine corespunzător cuplajului normal. Numerelor cuantice  $L$ ,  $S$  și  $J$  le corespund numerele cuantice  $J$ ,  $I$  și  $F$ , multipletelor de tipul  $L \rightarrow L$  liniile  $J \rightarrow J$  ( $J_2 = J_1$ ), multipletelor de tipul  $L \rightarrow L - 1$  liniile  $J \rightarrow J - 1$  ( $J_2 = J_1 - 1$ ), păstrării valorii  $S$  (adică a multiplicității  $\kappa = 2S + 1$ ) invarianța lui  $I$ . În același timp, pentru o valoare a spinului egală cu  $I$  avem un tablou analog multipletului cu  $\kappa = 2I + 1$ , adică structura hiperfină a liniilor pentru  $I = 1/2$  este analogă dubletelor, pentru  $I = 1$  tripleților ș.a.m.d. Formulele generale (9.42)–(9.44) pentru intensitățile relative rămîn valabile dacă  $J$  se înlocuiește prin  $F$ ,  $L$  prin  $J$  și  $S$  prin  $I$ . În mod corespunzător, în cazul unor valori întregi ale lui  $J$ , pentru nivelele ce se combină (adică pentru structura hiperfină a liniilor spectrale ale atomilor cu un număr impar de electroni) este valabilă și tabela 9.12 (p. 321). Pentru liniile  $J \rightarrow J$  și  $J \rightarrow J - 1$  se obțin distribuții caracteristice de intensități, descrise în § 9.6.

Drept exemplu poate servi structura hiperfină a dubletului de rezonanță Na 5 895,9 și 5 890,0 Å (liniile D), legată de existența la Na<sup>23</sup> a spinului  $I = 3/2$ . În figura 16.5 sînt arătate schemele tranzițiilor corespunzătoare și tablourile de despicare ce se obțin.

Structura hiperfină a liniilor D a fost pusă în evidență pentru prima oară de către Terenin și Dobrofev în 1928 [197]. S-a constatat că fiecare linie este formată din două componente, corespunzătoare tranzițiilor pe două nivele inferioare cu  $F = 2$  și  $F = 1$  (despicarea nivelelor superioare  $2p \ ^2P_{1/2}$  și  $2p \ ^2P_{3/2}$  este mult mai mică decît despicarea nivelului inferior  $2s \ ^2S_{1/2}$  și nu a fost pusă în evidență din cauza puterii de rezoluție insuficiente.

În cazul de față, mărimea spinului nu poate fi determinată pe baza numărului de componente (egal cu doi, deoarece  $J = 1/2$ ), însă poate fi găsită din raportul intensităților a două componente, și anume

$$\epsilon = \frac{2\left(I + \frac{1}{2}\right) + 1}{2\left(I - \frac{1}{2}\right) + 1} = \frac{2I + 2}{2I} = \frac{I + 1}{I}. \quad (16.61)$$

Experimental a fost obținută valoarea 1,7, care concordă numai cu raportul teoretic  $5/3 = 1,67$  al ponderilor statistice pentru  $I = 3/2$  ( $\epsilon = 3$  pentru  $I = 1/2$  și  $\epsilon \leq 1,4$  pentru  $I \geq 5/2$ ).

Un alt exemplu îl oferă structura hiperfină a liniei 4 234 Å Co I, pentru care schema tranzițiilor și tabloul de despicare ce se obține sînt prezentate în figura 16.6. În acest caz experimental se observă opt componente, corespunzătoare tranzițiilor celor mai intense de tipul  $\Delta F = \Delta J = 1$ .

După numărul componentelor se determină imediat valoarea  $I = 7/2$  ( $2I + 1 = 8$ ).

O informație prețioasă cu privire la momentele nucleare o poate oferi studiul efectului Zeeman pe structura hiperfină a liniilor spectrale. În acest caz, caracteristic pentru efectul Zeeman este faptul că, datorită micimii

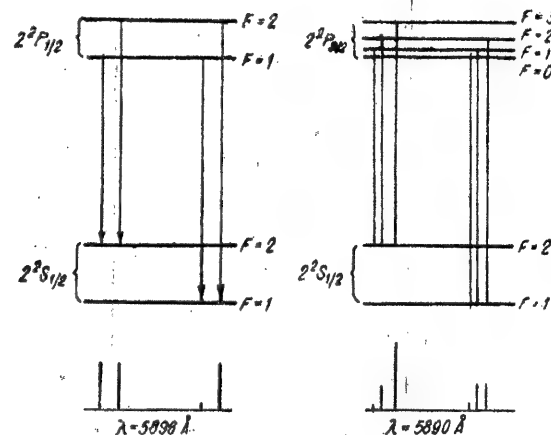


Fig. 16.5. — Structura hiperfină a liniilor D: A ( $^2S_{1/2}$ ) = 0,02955 cm<sup>-1</sup>. Despicarea nivelelor  $^2P_{1/2}^0$  și  $^2P_{3/2}^0$  sînt mici și sînt arătate la o scară exagerată.

despicării hiperfine, chiar cîmpuri exterioare relativ slabe în valoare absolută sînt deja intense (este satisfăcută condiția (16.30)) și, în consecință, poate fi ușor observată orientarea independentă a momentelor  $I$  și  $J$ , fiecare dintre acestea efectuînd independent o mișcare de precesie în jurul direcției cîmpului. În conformitate cu formula (16.32), cu ocazia tranziției dintre două nivele avînd factorii  $g$  egali cu  $g_1$  și  $g_2$  și constante de interacțiune magnetică  $A_1$  și  $A_2$ , frecvențele tranzițiilor  $m_{J_1} \rightarrow m_{J_2}$  sînt

$$\delta_{m_{J_1}, m_{J_2}} = (g_2 m_{J_2} - g_1 m_{J_1}) \mu_B H + (A_2 m_{J_2} - A_1 m_{J_1}) m_I. \quad (16.62)$$

Analog cu (14.54) și (14.55), regulile de selecție sînt  $\Delta m_J = 0, \pm 1$  și  $\Delta m_I = 0$ . În consecință, fiecare componentă  $m_{J_1} \rightarrow m_{J_2}$  ce se obține în lipsa structurii hiperfine (componenta  $\pi$  pentru  $\Delta m_J = m_{J_1} - m_{J_2} = 0$  și componenta  $\sigma$  pentru  $\Delta m_J = m_{J_1} - m_{J_2} = \pm 1$ , vezi începutul § 14.2) se despică în  $2I + 1$  componente cu  $m_I = I, I - 1, \dots, -I$ , situate la distanțe  $A_2 m_{J_2} - A_1 m_{J_1}$  egale. După numărul acestor componente se determină imediat valoarea lui  $I$ .

Un asemenea tablou se observă în particular la bismut, pentru care structura hiperfină a numeroase linii spectrale a fost studiată în amănunt și s-au verificat pentru prima oară schemele teoretice de despicare. Într-un

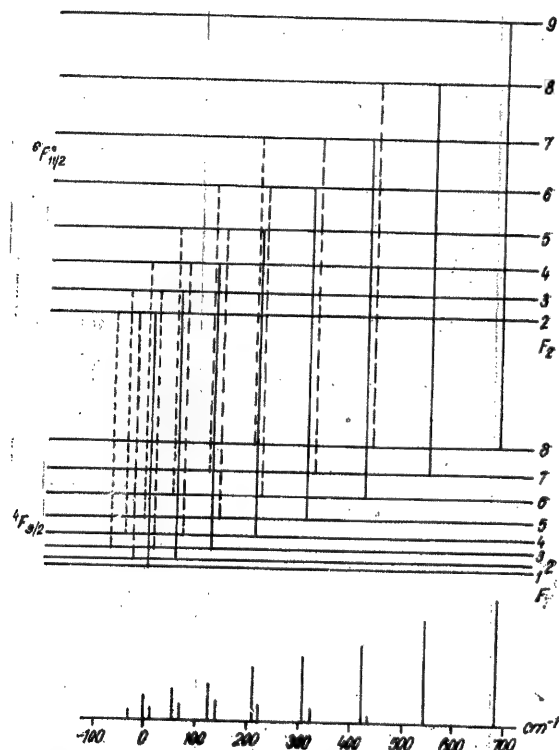


Fig. 16.6. — Structura hiperfină a liniei  $\lambda = 4234 \text{ Å}$  Co I,  $3d^7 4s^2 4p^2 F_{9/2} - 3d^7 4s (a^4 F_{9/2}) 4p^2 F_{9/2}^0$  ( $a^4 F_{9/2} - x^4 F_{9/2}^{11/2}$ ).  $A_1 = A(^4 F_{9/2}) = 0,014 \text{ cm}^{-1}$ ,  $A_2 = A(^6 F_{9/2}^{11/2}) = 0,028 \text{ cm}^{-1}$ ; linii pline — tranziții  $\Delta F = F_2 - F_1 = +1$ , linii întrerupte — tranziții  $\Delta F = F_2 - F_1 = 0$ , linii punctate — tranziții  $\Delta F = F_2 - F_1 = -1$  (sînt foarte slabe și nu sînt reprezentate în partea de jos a figurii).

cîmp magnetic destul de intens se obține un tablou obișnuit de despicare Zeeman, în conformitate cu schema de tip (14.38), însă fiecare componentă este despicată în 10 componente echidistante ca urmare a valorii  $I = 9/2$  din cazul nucleului  $\text{Bi}^{209}$ . În figura 16.7 este arătat tabloul de despicare al liniei  $4722 \text{ Å}$  Bi I, pentru care efectul descris se observă foarte clar.

În cazul liniilor cu structură hiperfină, despicarea prin efect Zeeman influențează în mod substanțial asupra polarizării emisiei de rezonanță (vezi p. 27). După cum se poate arăta, polarizarea parțială a emisiei de rezonanță a atomilor aflați în cîmp magnetic și care se obține în cazul excitării cu lumină polarizată liniar depinde de valoarea  $I$  a spinului nuclear. Acest fenomen se utilizează într-una din variantele metodei de dublă rezonanță, elaborată de Kastler și colaboratori [255]\*. Polarizarea emisiei de rezonanță a atomilor aflați în cîmpul magnetic

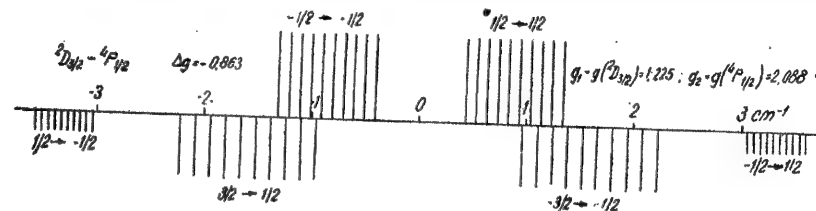


Fig. 16.7. — Structura hiperfină a liniei  $\lambda = 4722,55 \text{ Å}$  Bi I,  $6s^2 6p^3 2D_{3/2}^0 - 6s^2 6p^3 (^3P_0) 7s^4 P_{1/2}$  în cîmp magnetic. Tabloul de despicare a fost calculat după formula (16.62) pentru un cîmp  $H = 42800 \text{ gauss}$  ( $\mu_B H = 2 \text{ cm}^{-1}$ ) pentru  $A_1 = A(^2 D_{3/2}^0) = -0,040 \text{ cm}^{-1}$  și  $A_2 = A(^4 P_{1/2}) = 0,166 \text{ cm}^{-1}$ ;  $J_1 = 3/2$ ,  $J_2 = 1/2$ ,  $I = 9/2$ .

constant  $H_0$  se reduce dacă se aplică simultan cîmpul de radiofrecvență  $H_1$ , care provoacă tranzițiile de rezonanță între subnivelele de despicare Zeeman a nivelului excitat al atomului, nivel inițial pentru emisia în cauză. Prin această metodă poate fi determinată structura hiperfină a nivelelor atomice excitate atât în cazul unor despicări mari, cît și al unor mici.

În încheierea acestui paragraf trebuie menționat că observarea structurii hiperfine a liniilor spectrale se complică în cazul izotopilor prin aceea că diverși izotopi ai elementului dat dau o structură hiperfină diferită. În același timp se observă și deplasări izotopice ale liniilor spectrale care au loc pentru izotopi cu un spin nuclear  $I = 0$  și care sînt diferite pentru izotopi diferiți. În paragraful următor vom analiza mai în amănunt deplasarea izotopică a nivelelor de energie și a liniilor spectrale.

## § 16.5. DEPLASAREA IZOTOPICĂ A NIVELELOR DE ENERGIE ȘI A LINIILOR SPECTRALE

În spectroscopie, un rol important îl joacă efectele izotopice legate de deplasarea izotopică, adică de înlocuirea în sistemul atomic studiat a nucleelor inițiale prin nucleee izotopice cu o altă masă, însă cu aceeași sarcină. Aceste efecte sînt deosebit de importante în spectroscopia moleculară: pozițiile relative atât ale nivelelor de energie de vibrație, cît și a celor de rotație, cum și frecvențele tranzițiilor respective, se pot schimba apreciabil în cazul unor substituiți izotopice, în particular în cazul înlocuirii hidrogenului ușor prin cel greu, cu zeci de procente. Aici variația masei nucleelor

\* Prin metoda de dublă rezonanță se obișnuiește să se înțeleagă metoda prin care se realizează simultan pentru un sistem atomic dat o rezonanță pe două frecvențe.



se resimte în mod direct asupra vitezei mișcărilor lor de vibrație și de rotație. Efectele moleculare izotopice respective, de rotație și de vibrație, vor fi discutate în partea a III-a (vezi p. 666 și 714). (În spectroscopia atomică, efectele izotopice se manifestă într-o măsură mult mai mică, deoarece variația masei nucleului, în cazul unei sarcini neschimbate, influențează în foarte mică măsură asupra mișcării electronilor din atomi (vezi § 6.2). Efectele izotopice devin importante numai în cazul studierii structurii hiperfine a nivelurilor electronice de energie ale atomilor. În esență, efectul izotopic constă în modificarea structurii hiperfine, provocată de modificarea momentelor nucleului, diferite pentru diferiți izotopi ai aceluiași element.

Dat fiind că majoritatea elementelor chimice întâlnite în natură au câțiva izotopi, tabloul de despicare ce se observă pentru aceste elemente reprezintă suprapunerea tablourilor de despicare corespunzătoare diversilor izotopi.

Cu ocazia trecerii de la un izotop par la unul impar, în locul unui spin întreg (în cazul izotopilor pari de cele mai multe ori spin nul) se obține un spin semîntreg. La o trecere de la un izotop la altul cu aceeași paritate, spinul poate să nu-și schimbe valoarea, însă și în asemenea cazuri totdeauna se modifică într-o măsură mai mare sau mai mică momentele nucleare magnetice (pentru  $I \geq 1/2$ ) și electrice (pentru  $I \geq 1$ ). În tabela 16.1 se pot găsi o serie de asemenea exemple: Ga<sup>69</sup> și Ga<sup>71</sup>, Mo<sup>95</sup> și Mo<sup>97</sup>, Cd<sup>111</sup> și Cd<sup>113</sup> ș.a.m.d.]

Prin *deplasare izotopică* se înțelege deplasarea nivelurilor electronice de energie nelegată de despicarea hiperfină și modificarea frecvențelor tranzițiilor dintre ele (care se manifestă printr-o deplasare a liniilor în spectru) în cazul unor substituiri izotopice. De regulă, mărimea deplasărilor izotopice este de același ordin de mărime ca și mărimea despicării hiperfine, ea reprezentînd zecimi și sutimi de cm<sup>-1</sup>. Observînd în domeniile spectrale vizibil sau ultraviolet un amestec de izotopi (natural sau artificial) cu ajutorul unor instrumente optice cu o dispersie mare, tabloul ce se obține este determinat de cele mai multe ori atât de despicarea hiperfină, cît și de deplasarea izotopică. Fiecare izotop emite linia sa corespunzătoare tranziției electronice date, simplă pentru  $I = 0$  și despicată pentru  $I \geq 1/2$ . Mărimea despicării hiperfine în cazurile concrete poate fi atât mai mare, cît și mai mică decît mărimea deplasării izotopice.

Tabloul cel mai complicat se obține atunci cînd despicarea hiperfină este comparabilă cu deplasarea izotopică.

Un asemenea caz are loc în cazul liniilor mercurului, în particular în cazul liniei de rezonanță 2 537 Å, a cărei structură o vom discuta mai în amănunt. La mercur există șapte izotopi stabili cu următoarea frecvență procentuală :

196	198	199	200	201	202	204
0,146	10,02	16,84	23,13	13,22	29,80	6,85

(16.63)

Cu excepția izotopului Hg<sup>196</sup>, conținutul procentual al tuturor celorlalți izotopi este suficient de mare și de aceea liniile lor sînt destul de intense. Patru izotopi par-pari Hg<sup>198</sup>, Hg<sup>200</sup>, Hg<sup>202</sup>, Hg<sup>204</sup> au spinul  $I = 0$  și dau patru linii nedespicate, dispuse aproximativ la distanțe egale. Izotopii

Hg<sup>199</sup> cu  $I = 1/2$  și Hg<sup>201</sup> cu  $I = 3/2$  dau linii despicate în două și, respectiv trei componente (fig. 16.8 a). Drept rezultat se obține structura hiperfină a liniei 2 537 Å, reprezentată în figura 16.8 b; punctat sînt reprezentate pozițiile liniilor izotopilor Hg<sup>199</sup> și Hg<sup>201</sup>, care s-ar fi obținut în lipsa despicării\*. În total se obțin cinci componente, a căror intensitate se determină prin

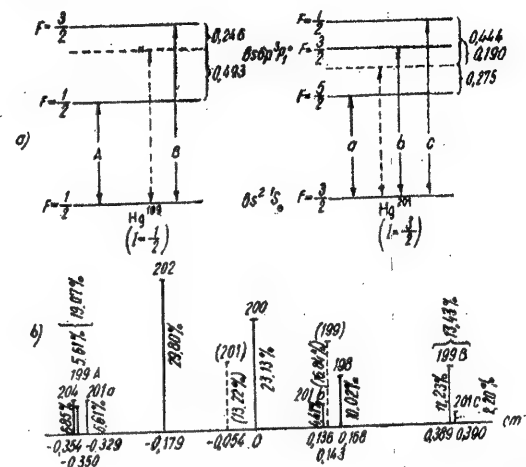


Fig. 16.8. — Structura hiperfină și izotopică a liniei  $\lambda = 2537$  Å Hg I: a — structura hiperfină pentru izotopii 199 și 201; b — tabloul de despicare a liniei.

compoziția izotopilor respectivi și prin rapoartele intensităților componentelor de despicare hiperfină pentru Hg<sup>199</sup> și Hg<sup>201</sup>.

Sub forma cea mai pură, deplasarea izotopică poate fi studiată atunci cînd despicarea hiperfină nu are loc sau este suficient de mică în comparație cu această deplasare. Trebuie subliniat că, dacă pentru studiul despicării hiperfine cel mai bine este să se lucreze cu izotopi separați, deplasarea izotopică, în principiu, trebuie studiată într-un amestec de izotopi; este de dorit să se lucreze cu izotopi în proporții aproximativ egale.

În cazul elementelor ușoare, deplasările izotopice scad o dată cu creșterea masei, pentru elemente medii ele sînt mici, iar apoi, în cazul elementelor grele, cresc o dată cu creșterea masei. Acest lucru este legat de faptul că pentru elemente ușoare deplasările izotopice sînt determinate de masa finită a nucleului (masa nucleului  $m_{\text{nuc}}$  =  $M$  nu poate fi considerată infinit mare în comparație cu masa  $m_e$  a electronului), iar pentru elemente grele prin *volumul finit* al nucleului (nu se poate considera nucleul ca fiind

\* Aceste poziții corespund centrelor de greutate ale nivelului  $6s\ 3P_1^0$ , însemnat în figura 16.8 a cu o linie punctată.

punctual și, în consecință, să se negligeze dimensiunile nucleului). În felul acesta, deplasarea izotopică este condiționată de doi factori diferiți. Îi vom analiza pe fiecare în parte și vom începe cu efectul *de masă*.

Așa cum s-a menționat în § 6.2 în cazul unui atom monoatomic, valoarea constantei lui Rydberg, luând în considerare mișcarea nucleului, se determină cu ajutorul formulei (6.17):

$$R = \frac{R_\infty}{1 + \frac{m_e}{M}} \approx R_\infty \left(1 - \frac{m_e}{M}\right).$$

În mod corespunzător, valoarea absolută  $T$  a energiei atomului, socotită față de limita de ionizare (mărimea termenului), se exprimă, în conformitate cu (6.13), cu ajutorul formulei

$$T = -E = R \frac{Z^2}{n^2} = R_\infty \frac{Z^2}{n^2} \left(1 - \frac{m_e}{M}\right) = T_\infty \left(1 - \frac{m_e}{M}\right), \quad (6.64)$$

unde prin  $T_\infty$  s-a notat valoarea absolută a energiei corespunzătoare unei mase infinite a nucleului. Nivelul de energie se situează cu atât mai profund, cu cât masa nucleului este mai mare, iar mărimea deplasării cu ocazia trecerii de la un nucleu cu o masă mai mică,  $M_1$ , la un nucleu cu o masă mai mare,  $M_2$ , este

$$\Delta T = T_2 - T_1 = T_\infty \left(\frac{m_e}{M_1} - \frac{m_e}{M_2}\right) = T_\infty \frac{m_e (M_2 - M_1)}{M_1 M_2}. \quad (6.65)$$

Deplasarea izotopică se obișnuiește să fie considerată *pozitivă* când nivelul de energie se deplasează în jos și când frecvența tranziției crește o dată cu creșterea masei nucleului. Formula (6.65) descrie deplasările izotopice pozitive. Pentru obținerea deplasării  $\Delta \nu$  a liniei spectrale, din deplasarea  $\Delta T''$  a nivelului inferior trebuie scăzută deplasarea  $\Delta T'$  a nivelului superior. În cazul dat,

$$\Delta \nu = \Delta T'' - \Delta T' = (T''_\infty - T'_\infty) \frac{m_e (M_2 - M_1)}{M_1 M_2} = \nu \frac{m_e (M_2 - M_1)}{M_1 M_2}. \quad (6.66)$$

Pentru atomul de deuteriu, în comparație cu atomul de hidrogen, se obține deplasarea relativă  $\frac{1}{2} \frac{m_e}{m_H} \approx \frac{1}{3670} \approx 2,7 \cdot 10^{-4}$ , ceea ce pentru  $\nu = 20\,000 \text{ cm}^{-1}$

dă o deplasare absolută de ordinul a  $5 \text{ cm}^{-1}$  (vezi tabela 6.2, p. 199).

O dată cu creșterea masei nucleului, deplasarea izotopică descrește rapid, pentru  $M_2 \approx M_1 = M$  proporțional cu  $\frac{1}{M^2}$ , adică invers proporțional cu pătratul masei. Pentru  $M = 10$  și  $\Delta M = 1$  obținem o deplasare relativă  $\frac{1}{100} m_e$ , iar pentru  $M = 40$  și  $\Delta M = 1$ ,  $\frac{1}{1660} m_e$  \*. În ultimul

\* Unde  $M$  și  $m_e$  sînt exprimate în unități de masă atomică, adică  $m_e = \frac{1}{1835}$ .

caz, corespunzător Ca ( $Z = 20$ ), deplasările izotopice pentru domeniile vizibil și ultraviolet ale spectrului sînt de ordinul miilor de  $\text{cm}^{-1}$ .

Formula (6.66) se referă la atomii monoatomici. Pentru atomii polielectronici, luarea în considerare a mișcării nucleului este mai complicată, însă ordinul de mărime al deplasării izotopice, condiționate de masa finită a nucleului, se determină, ca și înainte, cu ajutorul acestei formule și deosebirea se obține doar în ceea ce privește valorile numerice ale deplasării, care pot diferi cu câteva zeci de procente. Deplasările relative  $\Delta \nu_{M, M+1}$  și  $\Delta \nu_{M+1, M+2}$  pentru izotopi cu masele  $M$ ,  $M+1$  și  $M+1$ ,  $M+2$  sînt, de regulă, apropiate între ele, în acord cu formula (6.66); discordanțele nu depășesc în general 10%.

Deosebit de mici sînt deplasările izotopice pentru elementele din sistemul periodic avînd  $Z$  cuprins între 30 și 40. Ele nu depășesc, de regulă, miili de  $\text{cm}^{-1}$  și într-o serie de cazuri nu pot fi puse în evidență. Pentru elemente mai grele, deplasările izotopice cresc ca urmare a influenței volumului finit al nucleului, efectul *de volum*, la a cărui expunere vom trece în cele ce urmează.

Trebuie subliniat că acest efect prezintă un interes deosebit pentru studiul structurii nucleelor atomice (în particular a celor par-pare, pentru care  $I = 0$ ).

Explicarea fizică a efectului de volum constă în aceea că în atom interacțiunea electrostatică a electronilor cu nucleul depinde, în cazul unui nucleu de dimensiuni finite, de distribuția sarcinii în volumul nucleului. Pentru un nucleu punctual cu o sarcină  $Ze$ , energia potențială a electronului la o distanță  $r$  mică față de nucleu este  $-\frac{Ze^2}{r}$  (vezi (7.1)) și scade nelimitat

o dată cu micșorarea lui  $r$  (vezi fig. 16.9, curba *a*). În cazul unui nucleu cu o sarcină distribuită în volum, energia potențială pentru distanțe  $r < R$ , unde  $R$  este raza nucleului, descrește mai lent și rămîne finită (curbele *b* și *c* pentru două valori  $R_1$  și  $R_2$  ale razei nucleului și pentru aceeași sarcină  $a$ ; acestuia). Dacă electronul se mișcă tot timpul în afara nucleului, energia lui nu depinde de raza nucleului; dacă însă din cînd în cînd el pătrunde în interiorul nucleului, energia lui depinde de raza nucleului și este cu atât mai mare, cu cât această rază este mai mare. Pentru un asemenea electron penetrant trebuie să se observe deplasarea nivelului de energie în sus, deplasare care crește o dată cu creșterea razei nucleului. În figura 16.9 sînt arătate schematic pozițiile *A*, *B* și *C* ale aceluiași nivel de energie corespunzătoare curbilor *a*, *b* și *c*.

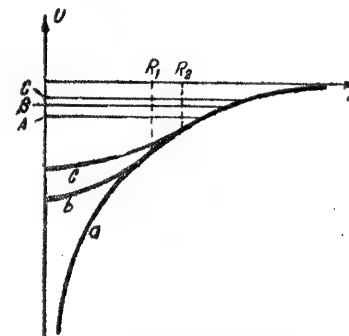


Fig. 16.9. — Dependența energiei potențiale a electronului de dimensiunile nucleului.

După cum se știe, raza  $R$  a nucleului crește o dată cu creșterea numărului de masă respectiv  $A$  (volumul nucleului este proporțional cu  $A$  și raza, în mod corespunzător, cu  $A^{1/3}$ ), de aceea pentru izotopii mai grei ai unui element dat  $R$  este mai mare decât pentru nuclee mai ușoare. În mod corespunzător, deplasarea izotopică trebuie să fie negativă la o trecere de la un izotop cu masa  $M_1$  la unul cu masa  $M_2 > M_1$ , nivelul se deplasează în sus (de la  $B$  la  $+C$  în cazul din fig. 16.9).

În conformitate cu tabloul descris, deplasarea izotopică pentru starea electronului, caracterizată printr-o anumită distribuție a densității electrice, trebuie să fie mare dacă această densitate este mare în vecinătatea nucleului. Într-adevăr, deplasarea izotopică pentru nuclee grele este determinată în cea mai mare parte de existența electronilor  $s$ , pentru care maximul densității electronice se atinge în originea coordonatelor (vezi p. 205); deplasarea izotopică, condiționată de electroni cu  $l \neq 0$ , este foarte mică.

Experimental se observă deplasarea izotopică  $\Delta v$  a liniilor spectrale, egală cu diferența  $\Delta T'' - \Delta T'$  a deplasărilor izotopice ale nivelelor ce se combină (vezi p. 538). Menționăm că în acest caz este importantă deplasarea condiționată de electronii exteriori care participă la tranziții; în schimb, deplasarea condiționată de electronii din păturile interioare, ale căror stări nu se schimbă în timpul tranzițiilor optice, este aceeași pentru stările inițială și finală. De aceea prin  $\Delta T''$  și  $\Delta T'$ , putem înțelege deplasările izotopice ale nivelelor condiționate numai de electronii exteriori. De obicei pentru configurații care nu conțin electroni exteriori  $s$  se admite că deplasarea  $\Delta T$  este nulă. Experiența arată că deplasarea nivelelor pentru configurații care conțin doi electroni  $ns$  este aproximativ de două ori mai mare decât deplasările în cazul configurațiilor care conțin un electron de acest fel, lucru care de altfel era de așteptat.

Semnul deplasării liniei depinde de faptul care dintre nivele se deplasează mai mult, cel superior sau cel inferior. Pentru tranzițiile des întâlnite  $ns \rightarrow np$  dintre nivelul inferior  $S$  și nivelul superior  $P$ , de exemplu în cazul liniilor de rezonanță ale atomilor cu un singur și cu doi electroni  $s$  în stare normală, nivelul inferior se deplasează în sus mai mult decât cel superior și deplasarea liniei este negativă, adică are loc — în cazul creșterii masei izotopului — înspre frecvențele mai mici, adică înspre lungimile de undă mai mari.

În cazul unui singur electron exterior  $s$  (cazul atomilor metalelor alcaline),  $\Delta T'' = \Delta T < 0$  pentru nivelul  $ns \ ^1S_{1/2}$  și  $\Delta T' \approx 0$  pentru nivelele  $np \ ^2P_{1/2, 3/2}$ . În cazul a doi electroni exteriori (cazul atomilor metalelor alcalino-pămîntoase și al atomilor de Zn, Cd și Hg),  $\Delta T'' \approx 2\Delta T$  pentru nivelul  $ns^2 \ ^1S_0$ ,  $\Delta T' \approx \Delta T$  pentru nivelul  $nsnp \ ^3P_1$ . În ambele cazuri se obține o deplasare negativă a liniilor de rezonanță, de ordinul  $\Delta T$ , unde  $\Delta T$  este deplasarea condiționată de un singur electron  $ns$ . Drept exemplu poate servi deplasarea izotopică pentru linia de rezonanță Hg 2 537 Å (vezi fig. 16.8).

Dependența deplasării izotopice de masă este importantă în cazul existenței a trei sau mai mulți izotopi. Numărul cel mai mare de date există pentru elemente cu  $Z$  par, la care există mai mulți izotopi stabili. Distanțele dintre linii pentru izotopii par-pari consecutivi ( $Z$  par,  $A$  par) sînt de cele mai multe ori aproximativ aceleași, coincidînd cu o eroare de 10%. În

schimb, centrele de greutate \* ale liniilor izotopilor par-impairi ai aceluiași element nu se situează la mijloc, între liniile izotopilor pari, ci sînt deplasate suplimentar, înspre izotopii cu o masă mai mică. De exemplu, pentru linia Hg 2 537 Å (un tablou analog se obține și în cazul altor linii) distanțele pentru perechile de izotopi pari 198—200, 200—202, 202—204 se găsesc în raportul 0,94 : 1 : 0,98; pentru izotopii impari 199 și 201 centrele de greutate ale liniilor sînt apropiate de liniile izotopilor 198 și, respectiv, 200 (vezi fig. 16.8).

Valoarea absolută a deplasării izotopice crește pentru nuclee grele, așa cum s-a menționat mai înainte (p. 540). Pentru U, Pu și Am, deplasările izotopice (pentru izotopi cu numere de masă care diferă cu două unități) ating valori apropiate de  $1 \text{ cm}^{-1}$ .

Considerînd că nucleele prezintă o simetrie sferică și au o rază  $R$  proporțională cu  $A^{1/3}$  și alegînd într-un anumit mod distribuția sarcinii (admițînd, de exemplu, că în interiorul nucleului densitatea de sarcină este constantă \*\*), se poate deduce formula deplasării izotopice, condiționată de efectul de volum [276]. În conformitate cu această formulă, deplasarea izotopică crește o dată cu creșterea sarcinii și razei nucleului și se obține un ordin de mărime corect pentru valoarea deplasării.

Totuși, valorile numerice pentru majoritatea elementelor se constată a fi mai mici decât cele teoretice, cu excepția elementelor avînd  $Z$  în jur de 60, pentru care valorile observate ale deplasărilor sînt considerabil mai mari decât cele teoretice. Dezacordul dintre experiență și teorie poate fi explicat prin caracterul aproximativ al teoriei, care nu ține seama de o serie de factori, în particular nesfericitatea nucleului și posibilitatea lui de deformare cu ocazia interacțiunii lui cu electronii. Luarea în considerare a acestor factori permite să se explice, cel puțin calitativ, valorile mari ale deplasării izotopice [276], [35], [32]. Este important de remarcat că în efectul izotopic se manifestă nu numai proprietățile nucleelor cu  $I > 0$ , dar și cele ale nucleelor cu  $I = 0$ , adică ale celor lipsite de spin.

## § 16.6. MODELE NUCLEARE ȘI TEORIILE MOMENTELOR NUCLEARE

Interpretarea teoretică a vastului material experimental privind momentele nucleelor, cum și a datelor cu privire la deplasările izotopice în cazul nucleelor grele, este posibilă în baza modelelor nucleare actuale.

\* Izotopii par-impairi ( $I > 0$ ), spre deosebire de izotopii par-pari ( $I = 0$ ), au o structură hiperfină.

\*\* În acest caz, pentru  $r < R$  energie potențială este de forma

$$U = \left[ -\frac{3}{2} + \frac{1}{2} \left( \frac{r}{R} \right)^2 \right] \frac{Ze^2}{R},$$

ceea ce pentru  $r = R$  dă  $U = -\frac{Ze^2}{R}$ , iar pentru  $r = 0$   $U = -\frac{3}{2} \frac{Ze^2}{R}$ . Așa sînt construite curbele din figura 16.8.

Pentru explicarea proprietăților nucleelor atomice s-a propus o serie de modele nucleare, începând cu modelul picăturii și terminând cu modelele păturilor. Pentru modelul picăturii este caracteristică considerarea mișcării colective a nucleonilor, asemănătoare mișcării dintr-o picătură de lichid; dimpotrivă, în cazul modelelor păturilor, la baza tratării stă considerarea nucleului drept un sistem format din particule în stări cuantice individuale bine determinate, ca și în cazul electronilor din atomi\*. Aceste modele reprezintă diverse abordări în rezolvarea problemei cu privire la structura nucleului atomic și fiecare dintre ele permite să se interpreteze un număr considerabil de fapte, însă constituie doar o anumită aproximație, care nu permite să se explice totalitatea faptelor experimentale.

Baza teoriei momentelor nucleare este modelul păturilor nucleare în ipoteza existenței unei interacțiuni spin-orbită intense (vezi p. 505), care explică destul de bine valorile spinilor nucleari și regularitățile periodice ale structurii nucleelor, așa-zisele „numere magice” ale nucleonilor: 2, 8, 20, 28, 50, 82, 126; nucleele care conțin un asemenea număr de protoni sau neutroni sînt deosebit de stabile și au proprietăți caracteristice unor pături complete.

Pentru o serie de nuclee, acest model permite să se calculeze aproximativ și valorile momentelor magnetice și ale celor de cvadripol, însă în multe cazuri el conduce la rezultate nesatisfăcătoare. În particular aceasta se referă la valorile exagerat de mari ale momentelor de cvadripol pentru unele nuclee grele. Explicarea valorilor momentelor magnetice, și mai ales ale celor de cvadripol la nuclee grele, de asemenea și a deplasărilor izotopice exagerat de mari (vezi p. 543), este posibilă pe baza modelului dinamic al nucleului deformabil, propus de A. Bohr. Acest model „generalizat” completează cu succes modelul păturilor în cazul interacțiunii spin-orbită intense, tocmai acolo unde ultimul oferă rezultate nesatisfăcătoare.

Vom analiza pe scurt principiile teoriei actuale a momentelor nucleare\*\*.

În conformitate cu modelul păturilor nucleare, mișcarea fiecărui nucleon din nucleu are loc în câmpul mediu creat de toți ceilalți nucleoni. Principala caracteristică a mișcării nucleonului este valoarea momentului lui orbital  $l$ . Ca și pentru electronii din atom, pentru valorile consecutive ale lui  $l$  se utilizează notațiile

$$\begin{array}{cccccccc} l = 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ s & p & d & f & g & h & i \end{array} \quad (16.67)$$

Se obțin o serie de stări  $s$  ale nucleonului din nucleu, notate în ordinea creșterii energiilor nucleonului,  $1s, 2s, 3s, \dots, ns$  (unde  $n \geq 1$ ), o serie de

\* În acest caz, particulele (protonii sau neutronii), ca și electronii din atomi, se consideră ca nedistincte și se vorbește despre stări cuantice „monoparticule” descrise de funcții de undă antisimetrice (vezi p. 238).

\*\* O expunere mai amănunțită a acestor probleme poate fi găsită în monografiile Mayer și Iyensen [27], Blin-Stoyle [33] și Feenberg [28]. Lucrări cu privire la modelul generalizat al nucleului au fost editate în două numere din „Problemi sovremennoy fiziki” [29].

stări  $p$  notate cu  $2p, 3p, \dots, np$  (unde  $n \geq 2$ ) ș.a.m.d. și ajungem astfel la următoarea schemă a stărilor:

$$\left. \begin{array}{ccccccc} 1s \\ 2s & 2p \\ 3s & 3p & 3d \\ 4s & 4p & 4d & 4f \\ 5s & 5p & 5d & 5f & 5g \\ 6s & 6p & 6d & 6f & 6g & 6h \\ 7s & 7p & 7d & 7f & 7g & 7h & 7i \end{array} \right\} \quad (16.68)$$

analogă cu schema (6.12).

Disponerea nivelelor corespunzătoare poate fi obținută cu ușurință în două cazuri-limită: pentru un potențial corespunzător oscilatorului armonic (fig. 16.10 a) și pentru o groapă de potențial sferică, de rază  $R$  egală cu raza nucleului (fig. 16.10 b).

În primul caz se obțin nivele echidistante, dintre care cel mai profund este nivelul  $s$ , urmează apoi nivelul  $p$ , nivelele  $s$  și  $d$  care coincid, nivelele  $p$  și  $f$  ș.a.m.d., așa cum se arată în fig. 16.10 a.

Acest fapt rezultă din rezolvarea problemei mecanicii cuantice pentru un oscilator armonic tridimensional, cu o energie potențială

$$U(r) = \frac{1}{2} k r^2 = \frac{1}{2} k (x^2 + y^2 + z^2), \quad (16.69)$$

corespunzătoare unei forțe cvasielastice  $f = -kr$ . Valorile posibile ale energiei sînt egale cu suma energiilor a trei oscilatori armonici liniari, care vibrează în lungul axelor  $x, y, z$ :

$$E = h\nu \left( v_x + \frac{1}{2} \right) + h\nu \left( v_y + \frac{1}{2} \right) + h\nu \left( v_z + \frac{1}{2} \right) = h\nu \left( v + \frac{3}{2} \right), \quad (16.70)$$

unde  $\nu$  este frecvența clasică a oscilațiilor  $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$ ,  $v_x, v_y, v_z$  sînt numere cuantice care iau valorile  $0, 1, 2, \dots$ ,  $v = v_x + v_y + v_z$  este numărul cuantic de vibrație total, care și el poate lua orice valori întregi. În conformitate cu cele trei grade de libertate, energia de zero este  $3 \cdot \frac{1}{2} h\nu = \frac{3}{2} h\nu$ . Spre deosebire de cazul monodimensional, toate nivelele cu excepția nivelului  $v = 0$  ( $v_x = v_y = v_z = 0$ ) sînt degenerate în conformitate cu numărul combinațiilor posibile ale numerelor cuantice  $v_x, v_y, v_z$  pentru un  $v$  dat. Pentru  $v = 1$  se obțin trei combinații:  $1 + 0 + 0 = 1$ ,  $0 + 1 + 0 = 1$ ,  $0 + 0 + 1 = 1$ ; pentru  $v = 2$  șase combinații:  $1 + 1 + 0 = 2$ ,  $1 + 0 + 1 = 2$ ,  $0 + 1 + 1 = 2$  și  $2 + 0 + 0 = 2$ ,  $0 + 2 + 0 = 2$ ,  $0 + 0 + 2 = 2$  ș.a.m.d. Numărul total al combinațiilor, adică gradul de degenerescență, este egal cu suma numerelor întregi cuprinse între  $1$  și  $v + 1$ :

$$1 + 2 + 3 + \dots + (v + 1) = \frac{(v + 1)(v + 2)}{2}, \quad (16.71)$$

ceea ce pentru  $v = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$  dă gradele de degenerescență  $1, 3, 6, 10, 15, 21, 28$ . Așa cum se poate arăta, acestea sînt stările cu  $l = 0$ , cu  $l = 1$ , cu  $l = 0$  și  $2$  cu  $l = 1$  și  $3$ , cu  $l = 0, 2$  și  $4$  ș.a.m.d., adică stările consecutive cu  $l$  par pentru un  $v$  impar și cu  $l$  impar

în cazul unui  $v$  impar; în concordanță cu faptul că stările cu  $v$  și  $l$  pari sînt pare, iar stările cu  $v$  și  $l$  impari sînt impare (își schimbă semnul cu ocazia ogîndirii în origine). Gradul de degenerescență total  $\Sigma 2l + 1$  este cel dat de (16.71) atît în cazul însumării în raport cu  $l$  pari între 0 și  $v$  pentru un  $v$  par, cît și pentru o însumare după  $l$  impari între 1 și  $v$  pentru un  $v$  impar, lucru ce se poate ușor verifica\*.

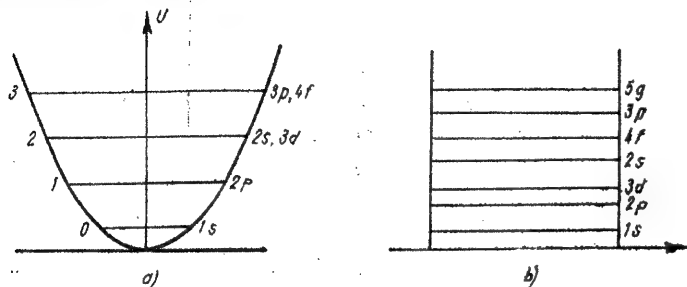


Fig. 16.10. — Potențialul pentru nucleoni: a — modelul oscilatorului armonic; b — modelul cutiei.

În cel de-al doilea caz, adică în cazul unui potențial constant, se obțin nivele situate într-un mod mai complex; în același timp nu mai există coincidențe între nivele cu valori diferite ale lui  $l$ , ca în primul caz.

În cazul unui potențial constant, așezarea nivelelor se obține prin rezolvarea problemei mecanicii cuantice corespunzătoare; analog cazului potențialului coulombian (problema atomului de hidrogen), ca urmare a simetriei sferice, variabilele se separă în coordonate sferice și funcțiile de undă se caută sub forma unor produse de tip (6.40) dintre funcția radială și funcția unghiulară. Se obțin aceleași funcții unghiulare ca și pentru atomul de hidrogen (vezi nota de la p. 235), iar funcțiile radiale au o altă formă (se obțin funcții Bessel de ordin  $l + \frac{1}{2}$ ), dat fiind că aici

pentru  $r \leq R$   $U(r) = 0$  și pentru  $r \geq R$   $U(r) = \infty$ . Numerotind stările în conformitate cu schema (16.68) cu ajutorul numărului întreg  $n$ , nivelele pentru un  $n$  dat se situează cu atît mai profund cu cît  $l$  este mai mare.

Compararea nivelelor se poate face cu ușurință în ambele cazuri. Cu ocazia trecerii treptate a potențialului de la forma parabolică la cea dreptunghiulară, așezarea nivelelor se schimbă, însă se păstrează valorile  $l$  și nivelele cu același  $l$  nu se intersectează, în conformitate cu regula generală de neintersectare a nivelelor cu aceleași numere cuantice ce se păstrează (vezi § 14.5, p. 472). O asemenea comparaire este dată în figura 16.11, ținîndu-se seama de despicierea nivelelor unui oscilator armonic cu  $v \geq 2$ .

\* În cazul unor  $v$  pari avem  $1 + (2 + 3) + (4 + 5) + \dots + [v + (v + 1)] = 1 + 5 + 9 + \dots + (2v + 1) = (2 \cdot 0 + 1) + (2 \cdot 2 + 1) + \dots + (2v + 1) = \frac{v(v+1)}{2}$  și pentru  $v$  impari  $(1 + 2) + (3 + 4) + \dots + [v + (v + 1)] = 3 + 7 + 11 + \dots + (2v + 1) = (2 \cdot 1 + 1) + (2 \cdot 3 + 1) + \dots + (2v + 1) = \frac{v(v+1)}{2}$ .

Ne putem aștepta ca, pentru nuclee ușoare, potențialul să fie mai apropiat de cel parabolic, iar pentru nuclee grele de cel dreptunghiular. Acest lucru poate da naștere la o așezare oarecum diferită a nivelelor mai înalte. Pentru nivele mai profunde, așa cum arată figura 16.11, ordinea lor cu ocazia trecerii de la un caz limită la celălalt se păstrează.

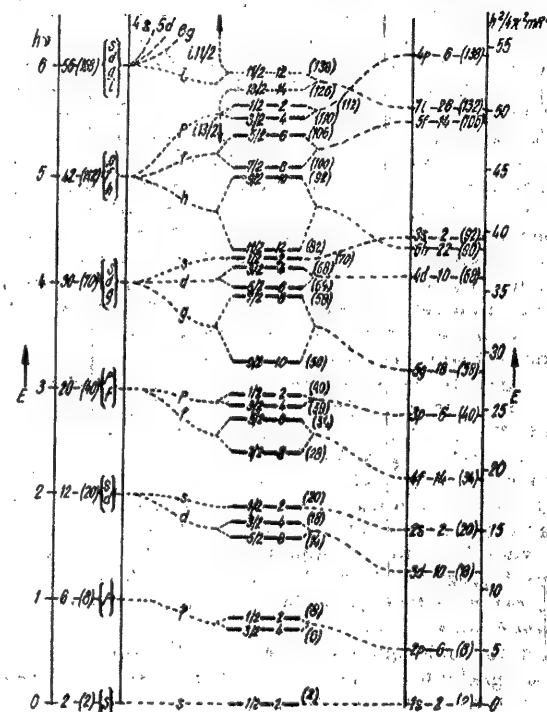


Fig. 16.11. — Schema nivelelor nucleonilor din nucleu.

Pentru a caracteriza complet stările nucleonilor din nucleu, în afară de numerele cuantice  $n$  și  $l$  trebuie cunoscute ca și în cazul electronilor din atom, valorile proiecțiilor momentelor cinetice orbital și de spin. Pentru un  $l$  dat,  $m_l = l, l - 1, \dots, -l$ , adică ia  $2l + 1$  valori. Spinul nucleonilor este  $I = 1/2$  (protonul și neutronul au spinuri egale,  $I_p = I_n = 1/2$ , vezi (6.1)) și  $m_I = 1/2, -1/2$ . Ca și în cazul electronilor din atom, nivelele nucleonice din nucleu cu valori  $n$  și  $l$  date le corespund  $g_i = 2(2l + 1)$  stări cu  $m_l$  și  $m_I$  diferiți și numerele  $g_i$  definesc gradele de degenerescență ale acestor nivele. Principiul lui Pauli este valabil și pentru nucleonii din nucleu\*:

\* Dat fiind că spinul nucleonilor este semîntreg și, prin urmare, ei sînt descriși cu funcții de undă antisimetrice (vezi p. 86 și 237).



nu pot exista doi nucleoni cu ansambluri de numere cuantice egale, adică în cazul de față cu aceleași ansambluri  $n, l, m_l$  și  $m_s$ . În mod corespunzător se obțin pățuri nucleonice care se completează cu  $2(2l + 1)$  nucleoni fiecare.

De asemenea trebuie ținut seama de faptul destul de important că, spre deosebire de pătura electronică din atom, în nucleu există două specii de particule: protoni și neutroni. Principiul lui Pauli trebuie aplicat pentru fiecare specie de nucleoni în parte\*, adică trebuie considerată separat completarea consecutivă a păturilor protonice și neutronice. Vom menționa că, în cazul aceluiași set de nivele pentru protoni și neutroni așezarea nivelelor înseși poate diferi întrucâtva, deoarece forțele care acționează în nucleu asupra protonilor și neutronilor nu sînt aceleași\*\*.

În conformitate cu principiul lui Pauli, pentru schema din figura 16.11 numerele nucleonilor din păturile consecutive în curs de completare sînt 2, 6, 10, 2, 14, ... Numărul total al nucleonilor de un anumit fel, indicat în figura 16.11 în paranteze și corespunzător completării tuturor nivelelor profunde terminînd cu cel dat, este 2, 8, 18, 20, 34, 40, 58, 68, 90, 92, ... În felul acesta ne putem aștepta la o stabilitate aparte a nucleelor care au numere corespunzătoare de protoni sau neutroni.

În schema descrisă se explică numerele magice 2, 8, 20, corespunzătoare nucleelor deosebit de stabile  $\text{He}^4$  ( $Z=2, A-Z=2$ ),  $\text{O}^{16}$  ( $Z=8, A-Z=8$ ) și  $\text{Ca}^{40}$  ( $Z=20, A-Z=20$ ) cu pățuri protonice și neutronice complete, însă numerele magice 28, 50, 82 și 126 rămîn neexplicate. Schema trebuie de asemenea completată pentru explicarea valorilor observate ale spinilor nucleari, cu ipoteze privind compunerea momentelor orbitale și de spin. Caracterizînd fiecare nucleon printr-un moment orbital  $l_i$  și printr-unul de spin  $I_i$ , putem compune aceste momente pentru a obține momentul total  $I$  (vezi (16.2) și (9.2)) în ordine diferită.

Concretizarea modelelor păturilor nucleare o constituie *ipoteza interacțiunii spin-orbită intense*, care a condus la explicarea cu succes a numerelor magice și a valorilor spinilor nucleari, fapt despre care s-a menționat la începutul paragrafului (p. 543). În conformitate cu această ipoteză, pentru fiecare nucleon momentul lui de spin  $I_i$  și momentul lui orbital  $l_i$  se compun pentru a da momentul total  $j_i$ ,

$$j_i = l_i + I_i \quad (16.72)$$

și în mod corespunzător pentru fiecare valoare  $l_i > 0$  se obțin două nivele cu valorile  $j_i = l_i \pm \frac{1}{2}$ . Numai pentru  $l_i = 0$ ,  $j_i = I_i = \frac{1}{2}$  se obține un singur nivel dublu degenerat. Despicierea spin-orbită  $\delta_{l-\frac{1}{2}, l+\frac{1}{2}}$  a nivelului nucleonului cu  $l$  dat depinde de  $l$  și se presupune că ea crește o dată

\* Proprietățile funcțiilor de undă în raport cu permutările de particule (principiul lui Pauli rezultă tocmai din proprietățile de antisimetrie ale funcțiilor de undă) se referă la particule de același fel.

\*\* În afară de forțele nucleare care se presupun a fi aceleași pentru protoni și neutroni și care joacă un rol primordial, pentru protoni, mai ales în nuclele grele, este necesar — după cum se știe — să se țină seama de forțele coulombiene de repulsie.

cu creșterea lui  $l$  și că nivelul cu  $j$  mai mare se situează mai profund. Atunci se obține aceeași așezare a nivelelor ca și cea indicată în porțiunea centrală a schemei din fig. 16.11. Ca rezultat, păturile caracterizate prin valorile  $n, l$  și  $j$  se completează cu  $2j + 1$  particule. Păturile consecutive conțin 2, 4, 2, 6, 4, 2, 8, ... nucleoni, iar numărul lor total este 2, 6, 8, 14, 18, 20, 28, 32, 40, 50, ..., printre care se întîlnesc și numerele magice 28, 50, 82, 126. Tocmai aceste numere corespund distanțelor maxime dintre nivele, adică stabilității maxime a păturilor respective.

Pentru fiecare nucleu format din  $Z$  protoni și  $A - Z$  neutroni, se poate determina cu ușurință, pe baza schemei din figura 16.11, configurația protonică și cea neutronică. De exemplu, pentru  $\text{Al}^{27}$  ( $Z = 13, A - Z = 14$ ) obținem configurația protonică  $1s_{1/2}^2 2p_{3/2}^4 2p_{1/2}^2 3d_{5/2}^1$  și configurația neutronică  $1s_{1/2}^2 2p_{3/2}^4 2p_{1/2}^2 3d_{5/2}^2$ . Nucleonii cu valori  $n, l$  și  $j$  date sînt notați cu simbolul  $n l_j$ , iar numărul lor, ca și în cazul păturilor electronice, este indicat cu ajutorul indicelui din dreapta sus. În cazul de față, ultima pătură neutronică este completă, iar în ultima pătură protonică lipsește un proton.

Acum vom analiza, pe baza modelului păturilor nucleare în ipoteza unei interacțiuni spin-orbită intense, problema ce ne interesează privind momentele nucleelor.

Pentru păturile complete, momentul mecanic rezultat este nul și, pentru nuclee la care sînt complete atît păturile protonice, cît și cele neutronice,  $I = 0$ . Aceste nuclee conțin un număr par de protoni și un număr par de neutroni, motiv pentru care sînt par-pare. Pentru explicarea valorii nule a spinului nucleelor par-pare cu pățuri incomplete și pentru găsirea valorilor spinului nucleelor par-impare, impar-pare și impar-impare se face o ipoteză suplimentară, anume că, în cazul unui număr par de protoni sau de neutroni în pățuri incomplete, momentele respective, însumîndu-se, dau  $I = 0$  și că valorile  $I > 0$  se obțin ca urmare a compunerii momentelor nucleonilor din pățuri care conțin un număr impar de particule. Valoarea nulă a momentului în cazul unui număr par de particule din pătură poate fi explicată cu ușurință pe baza unei imagini intuitive, coform căreia are loc o compensare reciprocă a momentelor.

Făcînd o asemenea ipoteză pentru toate nucleele par-pare atît cu pățuri complete (de exemplu  $\text{O}^{16}$ ,  $Z = 8, A - Z = 8$ ), cît și cu pățuri incomplete (de exemplu,  $\text{Ne}^{22}$ ,  $Z = 10, A - Z = 12$ ), se obține spinul  $I = 0$ .

Pentru nuclee par-impare, care conțin pățuri neutronice cu un număr impar de neutroni (de exemplu  $\text{Ca}^{43}$ ,  $Z = 20, A - Z = 23$ ), și pentru nuclee impar-pare, care conțin pățuri protonice cu un număr impar de protoni (de exemplu,  $\text{V}^{51}$ ,  $Z = 23, A - Z = 28$ ), spinul este determinat de momentele particulelor dintr-o asemenea pătură. De regulă, el este pur și simplu egal cu momentul *unui neutron sau proton nepereche*, fapt care este în acord cu ideea compensării momentelor două cîte două. De exemplu, pentru  $\text{Ca}^{43}$  cu păturile neutronice  $1s_{1/2}^2 2p_{3/2}^4 2p_{1/2}^2 3d_{5/2}^2 3d_{3/2}^1 2s_{1/2}^2 4f_{7/2}^1$  și pentru  $\text{V}^{51}$  cu păturile protonice,  $I = 7/2$ , adică este egal cu valoarea momentului total al nucleonului  $4f_{7/2}$ . În ambele cazuri, trei nucleoni

exteriori cu  $j$  dați dau același spin ca și un singur nucleon; ne putem imagina că momentele unei perechi de nucleoni se compensează între ele și rămâne un nucleon nepereche. Există însă cazuri când momentul nucleului este determinat de toți nucleonii din pătura incompletă. De exemplu, pentru  $\text{Na}^{23}$  ( $Z = 11$ ,  $A - Z = 12$ ) cu păturile protonice  $1s_{1/2}^2 2p_{3/2}^4 2p_{1/2}^2 3d_{5/2}^3$ , spinul are valoarea  $I = 3/2$  (și nu  $5/2$ ) și în felul acesta este determinat de toți cei trei protoni  $3d_{5/2}$ . Trebuie subliniat că numărul unor asemenea cazuri este mic.

Pentru nucleele impar-impare, în toate cazurile cunoscute spinul se determină prin compunerea momentelor protonului nepereche cu cel al neutronului nepereche,  $|j_p - j_n| \leq I \leq j_p + j_n$ , unde  $j_p$  și  $j_n$  sînt momentele protonului și neutronului din păturile incomplete. De exemplu, pentru  $\text{B}^{10}$  ( $Z = 5$ ,  $A - Z = 5$ ) cu aceleași pături protonice și neutronice  $1s_{1/2}^2 2p_{3/2}^3$ ,  $I = 3$ , adică este egal cu suma  $j_p + j_n$  ( $j_p = j_n = 3/2$ ).

Observăm că modelul descris explică foarte bine valorile experimentale ale spinilor nucleelor. Cu ajutorul acestuia se pot calcula valorile momentelor magnetice și de cvadripol.

În cazul cel mai simplu, cînd spinul nucleului este determinat de momentul nucleonului nepereche, pentru momentul magnetic se obțin formulele [32], [33] \*

$$\left. \begin{array}{l} j = l + \frac{1}{2}, \quad j = l - \frac{1}{2} \\ \text{pentru protonul} \quad \mu_{l+\frac{1}{2}} = l\mu_{\text{nuc}} + \mu_p, \quad \mu_{l-\frac{1}{2}} = \frac{l-1}{l+\frac{1}{2}}[(l+1)\mu_{\text{nuc}} - \mu_p], \\ \text{pentru neutronul} \quad \mu_{l+\frac{1}{2}} = \mu_n, \quad \mu_{l-\frac{1}{2}} = \frac{l-1}{l+\frac{1}{2}}\mu_n, \end{array} \right\} \quad (16.73)$$

unde  $\mu_p$  și  $\mu_n$  sînt momentele magnetice ale protonului și neutronului.

În cazul exemplurilor de mai sus  $\text{V}^{51}$  și  $\text{Ca}^{43}$  ( $l = 3$ ,  $j = l + \frac{1}{2} = \frac{7}{2}$ ), momentele trebuie să fie  $3\mu_{\text{nuc}} + 2,79 \mu_{\text{nuc}} = 5,79 \mu_{\text{nuc}}$  și respectiv,  $-1,91 \mu_{\text{nuc}}$  (vezi 16.37) și (16.39)). Valorile reale sînt  $5,14 \mu_{\text{nuc}}$  și  $-1,31 \mu_{\text{nuc}}$ , adică în valoare absolută mai mici decît cele teoretice.

\* Ele se deduc aplicînd formule analoge cu (14.30) și (14.31) (cu  $\mu_{\text{nuc}}$  în loc de  $\mu_p$ ) și ținînd seama de faptul că pentru momentul orbital al protonului  $g = 1$ , iar pentru momentul orbital al neutronului  $g = 0$  (neutronul fiind o particulă neîncărcată, nu are un moment magnetic orbital).

Discordanțe există și în alte cazuri. Diferența dintre valorile  $\mu_{l+\frac{1}{2}}$  și  $\mu_{l-\frac{1}{2}}$  se obține mai mică decît cea teoretică. În parte, această discordanță poate fi explicată dacă se ține seama de interacțiunea momentelor nucleonilor, însă în cazul nucleelor grele discordanțele rămîn totuși considerabile într-o serie de cazuri.

Discordanțe deosebit de mari față de rezultatele experimentale se obțin în cazul valorilor momentelor de cvadripol. În unele cazuri, experiența dă pentru nuclee grele valori de 10–20 de ori mai mari decît cele teoretice (calculate conform modelului păturilor nucleare). Discordanțele enumerate pot fi explicate pornind de la ideea deformării nucleului, fapt care joacă un rol esențial în cazul nucleelor cu configurații nucleonice mult diferite de cele corespunzătoare păturilor complete. Forma nucleului încețază a mai fi sferică și sînt posibile oscilații colective ale nucleonilor față de distribuția lor de echilibru după volumul nucleului. Alături de mișcarea de oscilație colectivă sînt posibile și anumite rotații colective, asemănătoare undelor de suprafață, care înconjură o sferă lichidă. Un asemenea model dinamic al nucleului deformat — modelul „generalizat” al lui Å. Bohr, despre care s-a menționat la începutul paragrafului, oferă rezultate multumitoare în cazul nucleelor grele, permițînd în particular să se explice momentele de cvadripol exagerat de mari și deplasările izotopice anormal de mari.

Nu avem posibilitatea să ne oprim în amănunt asupra acestor probleme, legate de teoria actuală a nucleului.

Partea a III-a

## SPECTROSCOPIA MOLECULARĂ

## Forme de mișcare în moleculă și tipurile de spectre moleculare

### § 17.1 ÎMPĂRȚIREA ENERGIEI MOLECULEI ÎN PĂRȚI ȘI TIPURILE PRINCIPALE DE SPECTRE

Particularitățile caracteristice ale spectrelor moleculare și deosebiriile lor față de cele atomice sînt determinate de faptul că în toate moleculele, atît biatomice, formate din doi atomi, cît și mai ales în cele poliatomice, formate din cel puțin trei atomi, mișcarea este mai complicată decît în atomi. În afară de *mișcarea electronilor*, un rol important îl joacă variațiile periodice ale așezării relative a nucleelor, *mișcarea de vibrație* a moleculei, și variațiile periodice ale orientării moleculei ca un întreg în spațiu, *mișcarea de rotație* a moleculei (vezi § 1.5). În felul acesta, în moleculă există trei tipuri de mișcare: electronică, de vibrație și de rotație. Acest fapt conduce la aceea că spectrele moleculelor sînt considerabil mai complicate decît spectrele atomilor și, de regulă, au un aspect foarte caracteristic. În domeniile vizibil și ultraviolet, în locul spectrelor de linii se obțin spectre de bande, formate din bande izolate mai mult sau mai puțin largi, care, în cazul unei dispersii suficiente, pot fi rezolvate în linii discrete, așezate aproape una de alta, *spectrele electronice* ale moleculelor. În domeniul infraroșu apropiat, moleculele prezintă *spectre de vibrație* caracteristice, care și ele sînt formate din bande izolate și pot fi rezolvate, în cazul unei dispersii mari, în linii discrete, așezate aproape una de alta. În domeniul infraroșu depărtat, cum și în domeniul microundelor, se situează *spectrele de rotație*, formate din linii discrete.

În conformitate cu cele spuse mai sus, energia unei molecule poate fi reprezentată ca o sumă dintre energia mișcării electronice, de vibrație și de rotație:  $E_{el}$ ,  $E_{vibr}$  și  $E_{rot}$ . Avem

$$E = E_{el} + E_{vibr} + E_{rot}. \quad (17.1)$$

Trebuie atras atenția de la început că o asemenea separare a energiilor moleculare este aproximativă. În cazul unei tratări mai riguroase este necesar să ținem seama de interacțiunea dintre diversele tipuri de mișcare și să adăugăm la energia (17.1) termeni suplimentari, corespunzători energiilor de interacțiune ale diverselor tipuri de mișcare:

$$E = E_{el} + E_{vibr} + E_{rot} + W_{el.vibr} + W_{el.rot} + W_{vibr.rot}. \quad (17.2)$$



unde  $W_{el.vibr}$  este energia de interacțiune dintre mișcarea electronică și cea de vibrație,  $W_{el.rot}$  dintre energia electronică și cea de rotație și  $W_{vibr.rot}$  dintre cea de vibrație și cea de rotație. Problema interacțiunilor diverselor tipuri de mișcare implică alegerea corectă a aproximațiilor inițiale și va fi discutată mai în amănunt mai târziu. Este important de subliniat că, în anumite condiții,  $W_{el.vibr}$  se poate include în  $E_{vibr}$ , iar  $W_{el.rot}$  și  $W_{vibr.rot}$  în  $E_{rot}$  și atunci împărțirea energiei în părți, conform formulei (17.1), rămâne valabilă și în cazul când se ține seama de interacțiuni.

Elementul cel mai important asupra căruia trebuie atrasă atenția atunci când se face împărțirea energiei în părți conform (17.1) este ordinul de mărime diferit al energiilor electronică, de vibrație și de rotație. Energia electronică a moleculei, care are același ordin de mărime ca și cea a atomului, este mult mai mare decât energia de vibrație, iar energia de vibrație, la rândul său, mult mai mare decât energia de rotație:

$$E_{el} \gg E_{vibr} \gg E_{rot}. \quad (17.3)$$

Dacă energia se exprimă în eV, energia electronică este de ordinul câtorva eV, energia de vibrație de ordinul zecimilor și sutimilor de eV, iar energia de rotație de ordinul miimilor și zecimilor de miimi de eV (vezi § 1.5). Deosebirea în ceea ce privește ordinul de mărime al energiilor electronică, de vibrație și de rotație este cea care duce la faptul că spectrele electronice, de vibrație și de rotație se deosebesc în ceea ce privește domeniul lungimilor de undă și cel al frecvențelor.

Energia moleculei, ca și energia atomului, se cuantifică. De observat că putem cuantifica cu o bună aproximație mai întâi energia electronică, apoi energia de vibrație (pentru o energie electronică dată) și, în sfârșit, energia de rotație (pentru o energie electronică și de vibrație date). În formula (17.1), fiecare termen ia anumite valori. În cazul unor valori  $E_{el}$ ,  $E_{vibr}$  și  $E_{rot}$  date, energia totală a moleculei are o anumită valoare, corespunzătoare unei anumite stări electronice-de vibrație-rotatie, și obținem astfel ansamblul de nivele electronice mult depărtate între ele (diverse valori  $E_{el}$ ), nivele de vibrație dispuse mai aproape (diverse valori  $E_{vibr}$ ) și nivele de rotație dispuse și mai aproape unul de altul (diverse valori  $E_{rot}$ ). Schema respectivă de nivele (pentru cazul cel mai simplu al unei molecule biatomice) este reprezentată în figura 17.1. Schema ilustrează numai caracterul general al așezării nivelelor, fără să se respecte scara reală.

Cu ocazia trecerii moleculei dintr-o stare în alta pot varia toate cele trei părți ale energiei totale: electronică, de vibrație și de rotație. Pentru tranziții însoțite de radiație, în conformitate cu condiția frecvențelor (1.2), avem

$$h\nu = E' - E'' = (E'_{el} - E''_{el}) + (E'_{vibr} - E''_{vibr}) + (E'_{rot} - E''_{rot}). \quad (17.4)$$

Aici, așa cum se obișnuiește în spectroscopia moleculară, mărimile corespunzătoare nivelului electronic-de vibrație-rotatie superior sînt notate cu prim, iar mărimile corespunzătoare celui inferior cu secund.

În conformitate cu (17.4), variația totală a energiei cu ocazia tranziției se compune din variațiile energiei electronice  $\Delta E_{el} = E'_{el} - E''_{el}$ , energiei de vibrație  $\Delta E_{vibr} = E'_{vibr} - E''_{vibr}$  și energiei de rotație  $\Delta E_{rot} = E'_{rot} - E''_{rot}$ . În conformitate cu (17.3), de regulă

$$\Delta E_{el} \gg \Delta E_{vibr} \gg \Delta E_{rot}. \quad (17.5)$$

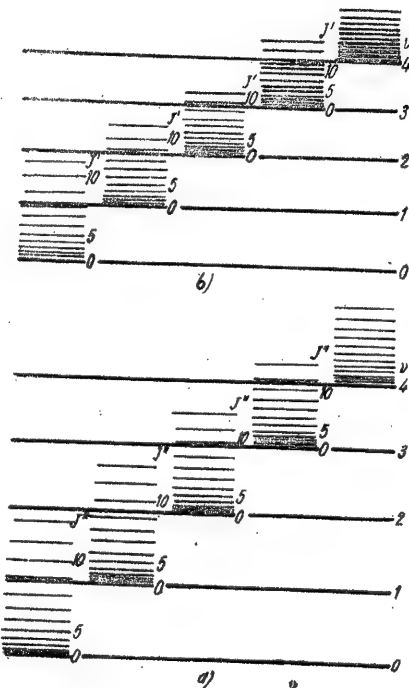


Fig. 17.1. — Schema nivelelor unei molecule biatomice;  $a$  și  $b$  — nivele electronice,  $v'$  și  $v''$  — numerele cuantice ale nivelelor de vibrație,  $J'$  și  $J''$  — numerele cuantice ale nivelelor de rotație.

Variația energiei electronice este însoțită, de regulă, de o variație concomitentă a energiilor de vibrație și de rotație. Se obțin spectre care mai corect ar fi trebuit să fie denumite electronice-de vibrație-rotatie și care, pe scurt, sînt denumite pur și simplu spectre electronice (iar uneori spectre electronice-de vibrație). Diferitele bande din aceste spectre corespund unor  $\Delta E_{vibr}$  diferite pentru un  $\Delta E_{el}$  dat, iar diferitele linii din bande unor  $\Delta E_{rot}$  diferite pentru  $\Delta E_{el}$  și  $\Delta E_{vibr}$  date. Asemenea spectre se situează



în domeniile vizibil și ultraviolet. Spectrelor electronice ale moleculelor le-a fost consacrat un mare număr de cercetări.

Dacă  $\Delta E_{el} = 0$ , adică starea electronică nu se schimbă, cu ocazia schimbării energiei de vibrație iau naștere spectre situate în domeniul infraroșu apropiat. Modificarea energiei de vibrație în acest caz este însoțită, de regulă, de modificarea energiei de rotație și avem

$$h\nu = E' - E'' = (E'_{vibr} - E''_{vibr}) + (E'_{rot} - E''_{rot}). \quad (17.6)$$

Spectrele ce se obțin, formate din bande izolate ( $\Delta E_{vibr}$  dat) care se descompun în linii discrete (corespunzătoare unor  $\Delta E_{rot}$  diferiți pentru un  $\Delta E_{vibr}$  dat), ar fi trebuit să fie numite spectre de vibrație-rotatie; de cele mai multe ori însă, ele sînt numite spectre de vibrație. Tranziiții de tipul (17.6) pot fi observate nu numai în domeniul infraroșu apropiat al spectrului, în absorbție sau (mult mai rar) în emisie, dar și în spectre Raman. În ultimul caz, formula (17.6) determină variația energiei fotonului  $h\nu_{inc} - h\nu_{imp}$  cu ocazia împrăstierii și, în mod corespunzător, modificarea  $\nu_{inc} - \nu_{imp}$  a frecvenței luminii (vezi § 1.3, p. 29). Denumirea curentă „spectre de vibrație” se utilizează de obicei atât pentru spectre infraroșii de vibrație-rotatie, cît și pentru spectre Raman de vibrație-rotatie (spectre Raman de vibrație); spectrele de vibrație de ambele tipuri se studiază pe scară largă prin metodele spectroscopiei de infraroșu și, respectiv, prin metoda spectrelor Raman; acestor spectre, ca și celor electronice, le-au fost consacrate numeroase lucrări. Dispunerea bandelor în spectrele de vibrație este determinată de mărimea variației energiei de vibrație  $\Delta E_{vibr}$ , iar poziția diverselor linii din bandă de mărimea variației energiei de rotație  $\Delta E_{rot}$ .

Cu ocazia studierii spectrelor Raman se observă, de regulă, bandele de vibrație a căror structură de rotație nu este rezolvată și se vorbește de obicei despre linii Raman, înțelegînd aceste bande nerezolvate și deseori destul de înguste. Uneori se vorbește despre linii de vibrație cu referire la bandele de vibrație din spectrele infraroșii.

Dacă  $\Delta E_{el} = 0$  și  $\Delta E_{vibr} = 0$  și se schimbă numai energia de rotație, apar spectre de rotație pură, situate în domeniile infraroșu depărtat și în regiunea microundelor. În cazul dat

$$h\nu = E' - E'' = E'_{rot} - E''_{rot}. \quad (17.7)$$

Aceste spectre sînt formate din linii discrete, corespunzătoare diverselor valori posibile ale lui  $\Delta E_{rot}$ . Se pot observa și spectre de rotație pură în efect Raman (spectre Raman de rotație); de cele mai multe ori însă se studiază spectre de rotație în absorbție, în infraroșul depărtat și, mai ales, în domeniul microundelor.

În felul acesta, pe baza împărțirii energiei moleculei în energie electronică, de vibrație și de rotație (formulele (17.1) și (17.4)), cu luarea în considerare a ordinului lor de mărime (formulele (17.3) și (17.5)), se poate explica, în principiu, caracterul spectrelor moleculare în diverse game de lungimi de undă și frecvențe, descris la începutul paragrafului (p. 555).

Dat fiind că numărul diverselor tranziții de vibrație care însoțesc o tranziție electronică (diverși  $\Delta E_{vibr}$  pentru un  $\Delta E_{el}$  dat) și numărul diver-

selor tranziții de rotație care însoțesc o tranziție de vibrație (diverși  $\Delta E_{rot}$  pentru un  $\Delta E_{vibr}$  dat) pot fi foarte mari, se obține o structură destul de complicată a spectrelor moleculare observate. Cea mai complicată este structura spectrelor electronice, mai ales la moleculele poliatomice. Trebuie subliniat că, pentru molecule poliatomice formate dintr-un număr mai mare de atomi, numărul nivelelor și tranzițiilor posibile dintre ele devine atât de mare, încît se modifică însuși caracterul spectrelor electronice: în locul unor spectre formate din bande izolate relativ înguste, se obțin spectre formate din bande foarte largi, în care nu se reușește să se pună în evidență nu numai structura de rotație, dar nici structura de vibrație, spectrele devenind continue (vezi cap. 27, p. 983).

Împărțirea de mai sus a spectrelor moleculare în electronice, de vibrație și de rotație este în acord cu împărțirea energiei moleculei în energie electronică, de vibrație și de rotație, prin urmare este în conformitate cu clasificarea nivelelor de energie (vezi § 1.5, p. 38 și urm.). Din punct de vedere experimental este foarte importantă împărțirea spectrelor moleculare în spectre de absorbție și de emisie, pe de o parte, și în spectre Raman, pe de altă parte. Așa cum s-a indicat mai înainte, tranzițiile de vibrație-rotatie și cele de rotație pot fi observate atât în absorbție și în emisie, cît și în efect Raman\*. Spectrele de absorbție de vibrație și de rotație, cel mai frecvent studiate, se situează în domeniul infraroșu și de micro-unde, iar spectrele Raman de vibrație și de rotație se cercetează, de regulă, în domeniul vizibil al spectrului.

Aproape totdeauna spectrele Raman se obțin prin iradierea substanței de cercetat cu cele mai intense linii din spectrul mercurului, de cele mai multe ori utilizîndu-se linia 4 358 Å și uneori liniile 4 047 și 5461 Å (vezi (10.24)). Diferențele  $\nu_{inc} - \nu_{imp}$  observate experimental dau direct frecvențele tranzițiilor de vibrație sau de rotație. Pentru determinarea acestor frecvențe, practic se utilizează numai liniile Stokes (vezi § 1.3, p. 28), pentru care  $\nu_{imp} < \nu_{inc}$  și care corespund tranzițiilor moleculare de pe nivele mai joase (de cele mai multe ori de pe nivelul fundamental) pe nivele mai înalte.

Menționăm că pentru spectrele Raman de vibrație și de rotație regulile de selecție sînt altele decît cele corespunzătoare spectrelor de absorbție și de emisie (vezi mai jos § 17.7, p. 594).

## § 17.2. ORDINUL DE MĂRIME AL ENERGIILOR ELECTRONICĂ, DE VIBRAȚIE ȘI DE ROTAȚIE

Relația fundamentală (17.3), privind ordinul de mărime al energiilor electronică, de vibrație și de rotație, este legată de proprietățile generale ale tipurilor respective de mișcare, și în primul rînd de deosebirea dintre masele nucleelor și masa electronului.

Să analizăm mai în amănunt ordinele de mărime relative ale energiei pentru diversele forme de mișcare. Acest lucru se poate face pe baza repre-

\* Metoda spectrelor Raman este cu totul inaplicabilă din punct de vedere practic pentru studiul spectrelor electronice ale moleculelor și atomilor.

zentărilor clasice și semiclasice; evaluările ce se obțin rămân valabile și atunci când se trece la teoria cuantică.

Să comparăm mai întâi energia de vibrație cu cea electronică.

Din punct de vedere clasic, spectrele electronice corespund vibrațiilor proprii ale electronului elastic legat, frecvențele respective fiind date de relația

$$\nu_{el} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_{el}}{m_e}}, \quad (17.8)$$

unde  $k_{el}$  este o constantă de forță (constanta legăturii elastice), iar  $m_e$  masa electronului.

Spectrele de vibrație corespund mișcării de vibrație a nucleelor unul față de celălalt, cu o frecvență determinată — ca ordin de mărime — de o formulă analogă

$$\nu_{vibr} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_{vibr}}{M}}, \quad (17.9)$$

unde  $M$  este o mărime de ordinul masei nucleelor, iar  $k_{vibr}$  niște constante de forță care caracterizează mișcarea de vibrație. În particular, pentru o moleculă biatomică, formula (17.9) dă frecvența cu care se modifică distanța  $\rho$  dintre nucleele atomilor constituenți; în acest caz,  $M = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$

(unde  $M_1$  și  $M_2$  sînt masele nucleelor) și reprezintă masa redusă a moleculei, iar  $k_{vibr}$  o constantă de forță care caracterizează forța cvasielastice care ia naștere cu ocazia variației lui  $\rho$  dacă vibrația se consideră ca fiind pur armonică.

Dat fiind că mișcarea electronilor din moleculă și mișcarea de vibrație a nucleelor se desfășoară sub acțiunea unor forțe electrostatice (coulombiene), ordinul de mărime al constantelor  $k_{el}$  și  $k_{vibr}$  este același:

$$k_{el} \approx k_{vibr}. \quad (17.10)$$

De aici rezultă că ordinul de mărime al raportului dintre  $\nu_{vibr}$  și  $\nu_{el}$  și, prin urmare, al raportului dintre energia  $E_{el} = h\nu_{el}$  și energia  $E_{vibr} = h\nu_{vibr}$  este

$$\frac{\nu_{vibr}}{\nu_{el}} = \frac{E_{vibr}}{E_{el}} = \sqrt{\frac{m_e}{M}}, \quad (17.11)$$

adică egal cu rădăcina pătrată din raportul dintre masa electronului și masa nucleului.

Pentru molecula cea mai simplă, cea de hidrogen, se poate admite că  $E_{el}$  este egal cu 10 eV (energia corespunzătoare primului termen din seria Lyman, condiționat de trecerea atomului de hidrogen din starea  $n = 1$  în starea  $n = 2$ ; același ordin de mărime are și energia de excitare electronică a moleculei de hidrogen). Diferența de energie dintre nivele de vibrație vecine (mărime cuantei corespunzătoare, vezi fig. 17.1) pentru

molecula de hidrogen este de aproximativ 0,5 eV (circa  $4000 \text{ cm}^{-1}$ ). În felul acesta, raportul

$$\frac{E_{vibr}}{E_{el}} \approx \frac{1}{20} \quad (17.12)$$

$$\text{Masa redusă a moleculei de hidrogen } M = \frac{M_H}{2} = \frac{1836 m_e}{2} = 918 m_e,$$

prin urmare

$$\frac{m_e}{M} = \frac{1}{918}, \quad \sqrt{\frac{m_e}{M}} \approx \frac{1}{30}, \quad (17.13)$$

valoare care coincide ca ordin de mărime cu (17.12).

Vedem astfel că într-adevăr raportul dintre mărimea energiei de vibrație și cea a energiei electronice este aproximativ egal cu rădăcina pătrată din raportul dintre masa electronului și cea a nucleului.

Să comparăm acum energia de rotație cu cea electronică.

Energia electronică, ca ordin de mărime, este egală cu energia cinetică de rotație a electronului în jurul nucleului:

$$E_{el} \approx T = \frac{M_p^{(orb)^2}}{2m_e a^2}, \quad (17.14)$$

unde  $M_p^{(orb)}$  este momentul cinetic al electronului, iar  $a$  distanța acestuia față de nucleu.

În cazul orbitelor circulare ale lui Bohr, formula (17.14) este riguroasă:  $|E| = T = \frac{M_p^{(orb)^2}}{2m_e a^2}$ , unde  $a$  este raza orbitei circulare (vezi § 6.3, p. 201). În teoria cuantică, operatorul

energiei cinetice de rotație este  $\hat{T} = \frac{\hat{M}_p^{(orb)^2}}{2m_e r^2}$ , unde  $\hat{M}_p^{(orb)^2} = \hbar^2 \hat{l}^2$  este operatorul pătratului momentului cinetic orbital, iar  $r$  distanța dintre electron și nucleu. Mediind această expresie în raport cu starea electronică, obținem pentru  $\hat{T}_{rot}$  o formulă analogă cu (17.14), în care  $M_p^{(orb)^2} = \hbar^2 l(l+1)$  este valoarea proprie a operatorului  $\hat{M}_p^{(orb)^2}$ , iar  $\frac{1}{a^2}$  reprezintă valoarea medie a lui  $\frac{1}{r^2}$ . Introducînd în (17.14) valoarea lui  $M_p^{(orb)^2}$  pentru  $l = 1$ , egală cu  $2\hbar^2$ , și luînd  $a = 10^{-8} \text{ cm}$ , obținem  $T = \frac{2\hbar^2}{2m_e a^2} = \frac{(1,05 \cdot 10^{-27})^2}{0,9 \cdot 10^{-27} \cdot 10^{-16}} \approx 10^{11} \text{ erg} \approx 6 \text{ eV}$ , adică un ordin de mărime corect pentru mărimea energiei electronice.

Energia de rotație a moleculei, ca ordin de mărime, se determină cu ajutorul unei formule analoge cu (17.14):

$$E_{rot} \approx \frac{M_p^{(rot)^2}}{2I} = \frac{M_p^{(rot)^2}}{2M \rho^2}, \quad (17.15)$$

unde  $M_p^{(rot)}$  este momentul cinetic de rotație al moleculei, iar  $I$  momentul de inerție, adică o mărime de ordinul  $M\rho^2$ , unde  $\rho$  reprezintă dimensiunile moleculei; ca și înainte,  $M$  este o mărime de ordinul masei nucleelor\*.

Valoarea pătratului momentului cinetic, în conformitate cu legea generală (2.5) de cuantificare a acestuia, are același ordin de mărime  $(\hbar J)^2$  pentru toate momentele cinetice; în cazul unor numere cuantice  $J$  mici, ordinul de mărime este egal pur și simplu cu  $\hbar^2$ .

Dacă se ia

$$M_p^{(orb)^2} \approx M_p^{(rot)^2} \quad (17.16)$$

și se ține seama de faptul că dimensiunile orbitelor electronice sînt egale ca ordin de mărime cu dimensiunile moleculei, adică

$$a \approx \rho, \quad (17.17)$$

în conformitate cu (17.14) și (17.15), obținem raportul

$$\frac{E_{rot}}{E_{el}} \approx \frac{m_e}{M}. \quad (17.18)$$

În felul acesta, raportul dintre energia de rotație și cea electronică este egal, ca ordin de mărime, cu raportul dintre masa electronului și masa nucleului.

Pentru molecula de hidrogen, distanța dintre primul nivel de rotație ( $J = 0$ ) și cel de-al doilea nivel ( $J = 1$ ) este de aproximativ  $120 \text{ cm}^{-1}$ , adică de  $0,015 \text{ eV}$ . Avem

$$\frac{E_{rot}}{E_{el}} \approx \frac{0,015}{10} \approx \frac{1}{700}, \quad (17.19)$$

în acord cu relația maselor (17.13).

Comparînd (17.11) cu (17.18) și alegînd ordinul de mărime al energiei electronice drept unitate, obținem

$$1 \quad \gamma = \sqrt{\frac{m_e}{M}} \quad \gamma = \frac{E_{rot}}{E_{el}} \quad (17.20)$$

cea ce reprezintă o concretizare a relației (17.3).  $\gamma$  este un parametru mic și în mod corespunzător  $E_{vibr}$  este o mărime mică de ordinul unu, iar  $E_{rot}$  o mărime mică de ordinul doi, în comparație cu  $E_{el}$ .

Rezultatul (17.20) poate fi obținut și pe călea unei tratări consecvente pe baza mecanicii cuantice.

\* Formula (17.15) reprezintă expresia clasică pentru energia de rotație a unei molecule biatomice cu un moment de inerție  $I = M\rho^2$ , unde  $M$  este masa redusă a moleculei, iar  $\rho$  distanța dintre nuclee. În cazul moleculelor poliatomice, această formulă este corectă doar ca ordin de mărime.

În mecanica cuantică, evaluarea ordinelor de mărime pentru energiile electronică, de vibrație și de rotație a fost efectuată pentru prima oară de către Born și Oppenheimer în

1927 [280]. Ei au dezvoltat operatorul energiei după parametrul  $\beta = \sqrt{\frac{m_e}{M}}$ ,

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \beta \hat{H}_1 + \beta^2 \hat{H}_2 + \beta^3 \hat{H}_3 + \beta^4 \hat{H}_4 + \dots, \quad (17.21)$$

și au găsit că energia moleculei este de forma

$$E = E_0 + \beta^2 E_2 + \beta^4 E_4 + \dots \quad (17.22)$$

În această dezvoltare, termenii care conțin puteri impare ale parametrului  $\beta$  se anulează. Termenul de ordinul zero dă energia electronică, termenul de ordinul doi energia de vibrație, iar termenul de ordinul patru energia de rotație. Termenii de ordine superioare corespund interacțiunilor dintre mișcări de diverse tipuri.

Ordinul de mărime al termenilor din (17.22) (dacă ordinul primului se ia drept unitate) este

$$1, \beta^2 = \sqrt{\frac{m_e}{M}}, \quad \beta^4 = \frac{m_e}{M}, \quad (17.23)$$

cea ce corespunde cu (17.20) pentru  $\gamma = \beta^2 = \sqrt{\frac{m_e}{M}}$ .

Din (17.20) rezultă nu numai valoarea mică a energiei de vibrație în comparație cu energia electronică și a energiei de rotație în comparație cu cea de vibrație, ci și micșorarea energiilor de vibrație și de rotație o dată cu creșterea masei atomilor din moleculă. Ordinul de mărime al energiei electronice nu se modifică substanțial atunci cînd se trece la atomi mai grei (pentru părturi electronice exterioare), în schimb frecvențele oscilațiilor și, prin urmare, energia de oscilație se micșorează o dată cu creșterea masei atomilor aflați în vibrație. În același timp se micșorează și energia de rotație. Creșterea dimensiunilor moleculare  $\rho$  în comparație cu dimensiunile  $a$  ale orbitelor electronice atunci cînd se trece la molecule și mai complicate micșorează și mai mult energia de rotație (vezi (17.15)).

Trebuie avut în vedere faptul că aici este vorba de micșorarea mărimii minime a energiilor de vibrație și de rotație, determinată de distanțele dintre nivelul de energie fundamental și nivelele excitate cele mai profunde, respectiv de vibrație sau de rotație. Energia medie de vibrație sau de rotație a moleculei care revine unui grad de libertate la temperaturi destul de înalte ( $\Delta E \ll kT$ , vezi (5.20)) nu depinde de masa atomilor, iar la temperaturi joase ( $\Delta E \gg kT$ ) este chiar mai mică pentru molecule ce conțin atomi mai ușori (datorită faptului că pentru un  $kT$  dat  $\Delta E$  este mai mare și, în cazul  $\Delta E \gg kT$ , populația nivelelor excitate, proporțională cu  $e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$ , descrește rapid o dată cu creșterea lui  $\Delta E$ ).

### § 17.3. DEPENDENȚA ENERGIEI ELECTRONICE A MOLECULEI DE DISTANȚELE DINTRE NUCLEE

Consecința cea mai importantă a valorii mici a masei electronilor în comparație cu masa nucleelor constă în aceea că electronii se mișcă în moleculă mult mai repede decît nucleele. Tocmai aceasta determină valoarea mică a energiilor de vibrație și de rotație în comparație cu cea electronică.

Din cauza mișcării lente a nucleelor în comparație cu mișcarea electronilor, o aproximație rezonabilă din punct de vedere fizic este tratarea mișcării electronilor din moleculă pentru o așezare dată a nucleelor, considerate fixe. În felul acesta are sens să se vorbească despre energia moleculei în fiecare moment pentru o așezare anumită a nucleelor în acel moment — despre energia electronică pentru configurația momentană a nucleelor — și să se trateze variația energiei electronice în funcție de variația distanțelor dintre nucleee. Ajungem astfel la o concepție asupra energiei electronice a moleculei ca o funcție de coordonatele relative ale nucleelor.

În cazul unei asemenea tratări, în energia electronică a moleculei se include energia cinetică a electronilor aflați în mișcare rapidă, energia de interacțiune a electronilor cu nucleeele fixe și între ei, cum și energia de interacțiune a nucleelor între ele. În energia electronică a moleculei nu intervine — și acest lucru e esențial — energia cinetică a nucleelor. Însăși denumirea de „electronică” indică faptul că se ține seama numai de mișcarea electronilor, nu și de mișcarea nucleelor.

Energia electronică a moleculei, în funcție de coordonatele nucleelor  $\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_k$  (unde  $k$  este numărul coordonatelor independente, vezi mai jos § 17.4), poate fi scrisă sub forma

$$\varepsilon_{el} = \varepsilon_{el}(\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_k). \quad (17.24)$$

Aici utilizăm notația  $\varepsilon_{el}$  în loc de  $E_{el}$ , cum am făcut-o în formulele din §§ 17.1 și 17.2, deoarece în aceste formule intervin valorile energiei electronice perfect determinate și care nu depind de distanțele momentane dintre nucleee; aceste mărimi nu trebuie confundate cu valorile energiei electronice considerate ca o funcție de distanța dintre nucleee. Ceva mai departe se va arăta că  $E_{el}$  reprezintă valoarea minimă a lui  $\varepsilon_{el}(\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_k)$  ce se obține pentru o configurație nucleară bine determinată, pentru configurația de echilibru (vezi (17.49)).

Să lămurim acum caracterul general al dependenței energiei electronice (17.24) de coordonatele nucleelor. În primul rând, energia electronică, în cazul unor nucleee fixe, nu depinde de poziția în spațiu a configurației nucleare date; privite ca un întreg, de rotația ei sau de o deplasare într-o anumită direcție\*.  $\varepsilon_{el}$  este o funcție numai de coordonatele relative ale nucleelor. În felul acesta, prin  $\rho$  din (17.28) trebuie înțeles niște coordonate relative independente ale nucleelor. În cazul cel mai simplu, al unei molecule biatomice, există numai o singură coordonată relativă de acest gen — distanța  $\rho$  dintre cele două nucleee — și

$$\varepsilon_{el} = \varepsilon_{el}(\rho). \quad (17.25)$$

Să analizăm mai în amănunt acest caz, deoarece el manifestă cel mai pregnant proprietățile caracteristice ale energiei electronice a moleculei ca o funcție de coordonatele relative ale nucleelor.

Când  $\rho$  tinde către infinit, obținem doi atomi (considerând că molecula se desparte în atomi neutri și nu în ioni), suma energiilor lor electro-

$$\varepsilon_{el}^{(1)} + \varepsilon_{el}^{(2)} = \varepsilon_{el}(\infty). \quad (17.26)$$

\* Adică de rotația și de mișcarea de translație a moleculei.

Dacă  $\rho$  tinde către zero,  $\varepsilon_{el}$  tinde către infinit din cauza repulsiei dintre nucleee (energia de repulsie a nucleelor este  $\frac{Z_1 Z_2 e^2}{\rho}$ , unde  $Z_1 e$  și  $Z_2 e$  sînt sarcinile nucleelor).

Molecula stabilă există numai atunci cînd există o valoare  $\rho$ ,  $0 < \rho < \infty$ , pentru care  $\varepsilon_{el}(\rho)$  prezintă un minim (fig. 17.2, curba I). Dacă

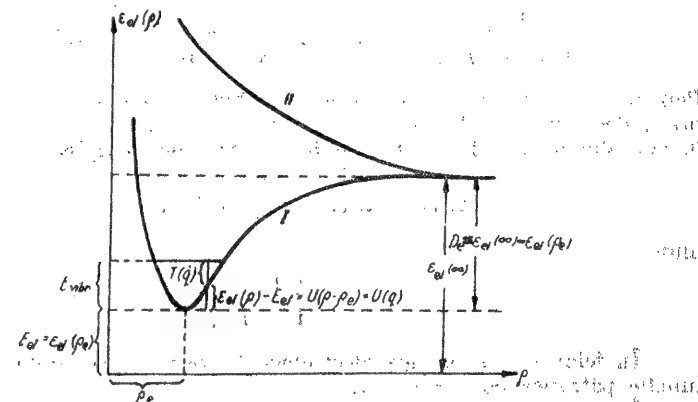


Fig. 17.2. — Curbile de energie potențială.

un asemenea minim nu există (fig. 17.2, curba II), aceasta înseamnă că la apropierea atomilor nu se formează o moleculă stabilă. Primul caz corespunde atracției atomilor cu ocazia apropierii lor, cel de-al doilea repulsiei. Distanța  $\rho_e$  dintre nucleee, pentru care (în cazul I) energia electronică  $\varepsilon_{el}$  are un minim, reprezintă distanța de echilibru. Diferența

$$D_e = \varepsilon_{el}(\infty) - \varepsilon_{el}(\rho_e) \quad (17.27)$$

reprezintă energia de disociere a moleculei, adică energia care trebuie cheltuită pentru a rupe legătura dintre atomi. Indicele  $e$  indică că mărimile  $\rho_e$  și  $D_e$  se referă la configurația de echilibru a moleculei.

Determinarea energiei de disociere (17.27) pentru moleculele reale nu este perfect riguroasă, deoarece trebuie ținut seama de așa-zisa energie de vibrație de zero a moleculei și să se socotească energia de disociere nu față de  $\varepsilon_{el}(\rho_e)$ , ci față de nivelul de zero al energiei  $E_0$ , situat ceva mai sus decât  $\varepsilon_{el}(\rho_e)$  ( $E_0^{(0)} > \varepsilon_{el}(\rho_e)$ ), vezi mai jos, § 20.4, p. 706.

Față de mișcarea nucleelor, energia  $\varepsilon_{el}(\rho)$ , care depinde de distanța dintre nucleee și are o anumită valoare pentru fiecare valoare  $\rho$ , joacă rolul de energie potențială. Se poate ușor vedea că mișcarea nucleelor, în cazul unor abateri mici ale distanței  $\rho$  față de valoarea de echilibru  $\rho_e$ , este o mișcare de vibrație armonică.

Într-adevăr, în apropierea minimului, funcția  $\varepsilon_{el}(\rho)$  se poate dezvolta în serie după puterile diferenței  $\rho - \rho_e$  dintre distanța  $\rho$  dintre nuclee și dintre valoarea ei de echilibru  $\rho_e$ :

$$\varepsilon_{el}(\rho) = \varepsilon_{el}(\rho_e) + \left( \frac{d\varepsilon_{el}}{d\rho} \right)_{\rho=\rho_e} (\rho - \rho_e) + \frac{1}{2} \left( \frac{d^2\varepsilon_{el}}{d\rho^2} \right)_{\rho=\rho_e} (\rho - \rho_e)^2 + \frac{1}{6} \left( \frac{d^3\varepsilon_{el}}{d\rho^3} \right)_{\rho=\rho_e} (\rho - \rho_e)^3 + \frac{1}{24} \left( \frac{d^4\varepsilon_{el}}{d\rho^4} \right)_{\rho=\rho_e} (\rho - \rho_e)^4 + \dots \quad (17.28)$$

Pentru  $\rho = \rho_e$ , în virtutea condiției de echilibru (minimul funcției  $\varepsilon_{el}(\rho)$ ), prima derivată se anulează. Pentru abateri  $\rho - \rho_e$  mici în valoare absolută, în dezvoltarea (17.28) putem neglija toți termenii începând cu cel cubic:

$$\varepsilon_{el}(\rho) = \varepsilon_{el}(\rho_e) + \frac{1}{2} k (\rho - \rho_e)^2, \quad (17.29)$$

unde

$$k = \left( \frac{d^2\varepsilon_{el}(\rho)}{d\rho^2} \right)_{\rho=\rho_e}. \quad (17.30)$$

În felul acesta, energia electronică în vecinătatea minimului este o funcție pătratică de  $q = \rho - \rho_e$ .

În conformitate cu (17.29) avem

$$\varepsilon_{el}(\rho) - \varepsilon_{el}(\rho_e) = \frac{1}{2} k q^2. \quad (17.31)$$

Această expresie joacă rolul energiei potențiale  $U(q)$  pentru mișcarea nucleelor:

$$U(q) = \frac{1}{2} k q^2. \quad (17.32)$$

Energia cinetică de mișcare relativă a nucleelor, legată de variația distanței dintre ele, este

$$T(q) = \frac{1}{2} M \left( \frac{d\rho}{dt} \right)^2 = \frac{1}{2} M \left( \frac{dq}{dt} \right)^2 = \frac{1}{2} M \dot{q}^2, \quad (17.33)$$

unde

$$M = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \quad (17.34)$$

este masa redusă a moleculei ( $M_1$  și  $M_2$  sînt masele nucleelor).

Energia cinetică totală de mișcare a nucleelor este

$$T = \frac{1}{2} M_1 \left( \frac{d\mathbf{R}_1}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2} M_2 \left( \frac{d\mathbf{R}_2}{dt} \right)^2, \quad (17.35)$$

unde  $\mathbf{R}_1$  și  $\mathbf{R}_2$  sînt razele vectoriale ale nucleelor. Introducînd raza vectorială a centrului de greutate

$$\mathbf{R}_G = \frac{M_1 \mathbf{R}_1 + M_2 \mathbf{R}_2}{M_1 + M_2} \quad (17.36)$$

și raza vectorială relativă a nucleelor (fig. 17.3)

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1, \quad (17.37)$$

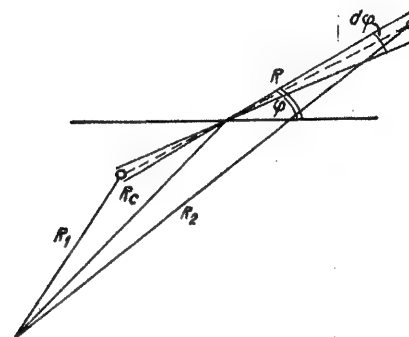


Fig. 17.3. — Razele vectoriale ale nucleelor.

obținem

$$T = \frac{1}{2} (M_1 + M_2) \left( \frac{d\mathbf{R}_G}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2} \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \left( \frac{d\mathbf{R}}{dt} \right)^2, \quad (17.38)$$

unde primul termen reprezintă energia cinetică de mișcare a centrului de greutate al nucleelor, iar cel de-al doilea energia cinetică de mișcare a nucleelor față de centrul lor de greutate. Scriind  $v^2 = \left( \frac{d\mathbf{R}}{dt} \right)^2$  sub forma (vezi fig. 17.3;  $|\mathbf{R}| = \rho$ )

$$v^2 = \left( \frac{d\mathbf{R}}{dt} \right)^2 = \left( \frac{d\rho}{dt} \right)^2 + \rho^2 \left( \frac{d\phi}{dt} \right)^2, \quad (17.39)$$

unde  $\frac{d\rho}{dt} = \frac{dq}{dt} = \dot{q}$  este viteza de mișcare a nucleelor de-a lungul liniei ce le unește, iar

$\frac{d\phi}{dt} = \dot{\phi}$  viteza unghiulară de rotație a axei moleculei, obținem

$$\frac{1}{2} \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \left( \frac{d\mathbf{R}}{dt} \right)^2 = \frac{1}{2} M \left( \frac{d\mathbf{R}}{dt} \right)^2 = \frac{1}{2} M \dot{q}^2 + \frac{1}{2} M \rho^2 \dot{\phi}^2, \quad (17.40)$$

adică suma dintre energia cinetică de vibrație (17.33) și energia cinetică de rotație  $\frac{1}{2} M \rho^2 \dot{\phi}^2$ .

Formulele (17.33) și (17.32) reprezintă expresiile obișnuite pentru energia cinetică și energia potențială a unui oscilator armonic cu frecvența

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{M}} \quad (17.41)$$



În mod corespunzător, coordonata de vibrație

$$q = \rho - \rho_e \quad (17.42)$$

variază după legea

$$q = q_0 \cos 2\pi (vt + \alpha) \quad (17.43)$$

unde  $q_0$  este amplitudinea micilor oscilații, iar  $\alpha$  faza inițială.

Curba

$$U(q) = U(\rho - \rho_e) = \varepsilon_{el}(\rho) - \varepsilon_{el}(\rho_e) \quad (17.44)$$

de dependență a energiei electronice a unei molecule biatomice de distanța  $\rho$  dintre nuclee este frecvent denumită *curba energiei potențiale*.

Trebuie reținut însă faptul că  $\varepsilon_{el}(\rho)$  poate fi privit ca o energie potențială numai în raport cu mișcarea nucleelor. Așa cum am mai menționat,  $\varepsilon_{el}(\rho)$  reprezintă în realitate energia electronică totală a moleculei în cazul unor nuclee fixe. Ea include atât energia cinetică, cât și energia potențială a electronilor, precum și energia potențială a interacțiunii reciproce dintre nuclee.

Tratând  $\varepsilon_{el}(\rho)$  drept energie potențială, obținem, pentru forța de interacțiune dintre atomii care constituie molecula, expresia

$$f(\rho) = - \frac{d\varepsilon_{el}(\rho)}{d\rho} = - \frac{dU(q)}{dq} \quad (17.45)$$

Curbei I din figura 17.2, pentru  $\rho > \rho_e$ , îi corespunde o forță de atracție ( $f(\rho) < 0$ ), iar pentru  $\rho < \rho_e$  o forță de repulsie ( $f(\rho) > 0$ ). În cazul în care atomii se găsesc la distanțe mari unul față de celălalt, ei se atrag și, pe măsură ce se apropie, pot forma molecula. Curba respectivă se obișnuiește să fie denumită *curbă de atracție*. În conformitate cu (17.32) și (17.45), în apropierea minimumului curbei  $U(q)$  avem

$$f(\rho) = f(\rho_e + q) = -kq, \quad (17.46)$$

adică forța este proporțională cu deviația  $q = \rho - \rho_e$  față de poziția de echilibru și este orientată înspre poziția de echilibru, cu alte cuvinte este cvasielastică.

Curbei II, pentru orice valori ale lui  $\rho$ , îi corespunde o forță de repulsie ( $\frac{d\varepsilon_{el}(\rho)}{d\rho} < 0$ ,  $f(\rho) > 0$ ). Atomii se resping cu atât mai intens, cu cât se apropie mai mult și molecula nu poate lua naștere. Curba respectivă se obișnuiește să fie denumită și *curbă de repulsie*.

Mai târziu vom reveni asupra problemei curbelor de atracție și a celor de repulsie, atunci când vom analiza stările electronice ale moleculelor biatomice (vezi cap. 24, p. 865).

Pe baza celor expuse, în cazul moleculei biatomice se poate lămurii cu ușurință sensul fizic al scoaterii în evidență a energiei electronice și de

vibrație din expresia (17.4). Pentru distanța de echilibru  $\rho_e$  dintre nuclee,  $q = 0$  și vibrațiile nu au loc; energia moleculei este determinată de energia electronică

$$E_{el} = \varepsilon_{el}(\rho_e) \quad (17.47)$$

și se obține un nivel electronic de energie. La această energie se adaugă energia de vibrație  $E_{vibr}$ , corespunzătoare unui nivel de vibrație anumit situat mai sus decât  $E_{el}$  (vezi fig. 17.2) și care se obține cu ocazia cuantificării energiei totale de vibrație, egală cu suma dintre energia cinetică de mișcare a nucleelor (17.33), (de-a lungul axei moleculei) și energia „potențială”  $\varepsilon_{el}(\rho) - \varepsilon_{el}(\rho_e) = U(\rho - \rho_e) = U(q)$ .

În cazul unei distanțe  $\rho$  date dintre nuclee, energia totală de vibrație  $E_{vibr}$  se compune în felul acesta din energia potențială  $U(q) = \varepsilon_{el}(\rho) - \varepsilon_{el}(\rho_e)$  și energia cinetică  $T(q) = E_{vibr} - U(q)$ .

Se înțelege că o asemenea împărțire este posibilă numai în cadrul unei tratări clasice. În cazul unei tratări pe baza mecanicii cuantice care conduce la cuantificarea energiei de vibrație (vezi cap. 20, p. 693), operatorul ei este format din operatorul energiei cinetice și operatorul energiei potențiale, însă o valoare determinată (egală cu  $E_{vibr}$ ) are numai energia totală de vibrație, nu și energia cinetică sau cea potențială, luate separat.

În cazul moleculelor poliatomice, energia electronică depinde de câteva sau de multe coordonate relative. În acest caz general, formarea unei molecule stabile este posibilă numai în ipoteza că, pentru anumite valori finite ale tuturor celor  $k$  coordonate relative independente ale nucleelor, energia electronică  $\varepsilon_{el}(\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_k)$ , are un minim, adică numai dacă există o anumită configurație de echilibru a nucleelor,

$$\rho_1 = \rho_{1e}, \rho_2 = \rho_{2e}, \dots, \rho_k = \rho_{ke} \quad (17.48)$$

Valoarea

$$\varepsilon_{el}(\rho_{1e}, \rho_{2e}, \dots, \rho_{ke}) = E_{el}, \quad (17.49)$$

ca și valoarea  $\varepsilon_{el}(\rho_e)$  în cazul moleculei biatomice, determină poziția nivelului electronic de energie. Funcția  $\varepsilon_{el}(\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_k) - E_{el}$  joacă rolul energiei potențiale pentru mișcarea de vibrație a nucleelor, iar energia de vibrație a moleculei este suma dintre această energie „potențială” și energia cinetică a mișcării relative a nucleelor. În vecinătatea pozițiilor de echilibru ale nucleelor (17.48) au loc mici oscilații, mai complicate decât în cadrul moleculei biatomice\*.

Din punct de vedere geometric, funcția  $\varepsilon_{el}(\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_k)$  reprezintă o suprafață  $k$  dimensională în spațiul cu  $k+1$  dimensiuni, care, în cazul existenței unei molecule stabile, prezintă un minim (17.48). Ulterior vom folosi tabloul intuitiv al unor asemenea suprafețe potențiale.

Menționăm că metoda discutată de rezolvare a problemei privind mișcarea din molecule, conform căreia se tratează mișcarea electronilor considerând nucleele fixe și nu se ține seama de influența inversă a mișcării nucleelor asupra mișcării electronilor, poate fi denumită *cvasistatică*. Desori, în cazul unei asemenea tratări, se vorbește despre o variație *adiabatică* a distanțelor dintre nuclee, variație lentă în comparație cu mișcarea electronilor.

\* Acestea sînt micile oscilații ale unui sistem cu  $k$  grade de libertate și nu cu unul. Oscilațiile moleculelor poliatomice vor fi tratate în amănunt în capitoul 21.

Evident că tratarea cvasistatică (adiabatică) este o tratare aproximativă. În realitate, mișcarea nucleelor se resimte într-o oarecare măsură și asupra mișcării electronilor. Această influență poate fi luată în considerare ca o interacțiune dintre mișcarea electronică și cea de vibrație, introducând termeni corespunzători în expresia energiei totale a moleculei. Totuși, interacțiunea neadiabatică a mișcării electronice cu cea de vibrație nu este mare și se resimte foarte puțin asupra mișcării electronice, fapt care face ca tratarea cvasistatică să fie legitimă.

#### § 17.4. GRADELE DE LIBERTATE DE VIBRAȚIE ȘI ROTAȚIE ȘI SEPARAREA VIBRAȚIILOR DE ROTAȚIE

Așa cum am văzut în paragraful anterior, în cazul moleculei, energia electronică  $\epsilon_e$  este o funcție de pozițiile relative ale nucleelor. Pentru o moleculă  $N$ -atomică, adică o moleculă care conține  $N$  nuclee, numărul total de coordonate independente care caracterizează poziția nucleelor este  $3N$ . Precizând cele trei coordonate ale centrului de greutate al moleculei, a căror variație caracterizează mișcarea de translație a moleculei ca un întreg, rămân  $3N - 3$  coordonate interioare, care caracterizează atât variațiile așezării relative a nucleelor ce se produc cu ocazia oscilațiilor moleculei, cât și rotația moleculei ca un tot, adică rotația ei.

Din numărul total  $3N - 3$  de variabile independente care caracterizează mișcările de vibrație și de rotație în cazul general al unei molecule poliatomice neliniare, adică al moleculei ale căror nuclee la echilibru nu se găsesc pe aceeași dreaptă, rotația este determinată de trei variabile independente și, prin urmare, mișcarea de vibrație se caracterizează prin  $3N - 6$  variabile independente. O moleculă poliatomică neliniară are  $3N - 6$  grade de libertate de vibrație și 3 de rotație.

În cazul moleculei biatomice și în cel al unei molecule poliatomice liniare, ale cărei nuclee pentru configurația de echilibru sînt situate toate pe aceeași dreaptă, rotația este determinată de două variabile independente și, prin urmare, mișcarea de vibrație se caracterizează prin  $3N - 5$  variabile independente. O moleculă liniară are  $3N - 5$  grade de libertate de vibrație și două de rotație. În particular, pentru o moleculă biatomică ( $N = 2$ ), care reprezintă cazul cel mai simplu de moleculă liniară, există un grad de libertate de vibrație, iar în cazul unei molecule triatomice (drept exemplu se poate lua molecula  $\text{CO}_2$ ; vezi mai jos, fig. 17.6, p. 583) 4 grade de libertate de vibrație.

Numărul gradelor de libertate care revin mișcării de rotație se determină imediat dacă tratăm molecula drept un corp rigid. Pentru o moleculă neliniară, orientarea în spațiu este determinată de trei variabile unghiulare independente. Drept asemenea variabile se aleg, de obicei, unghiurile lui Euler  $\psi$ ,  $\vartheta$  și  $\varphi$ , pe care le formează un sistem mobil de axe de coordonate  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , solidar legat cu molecula, cu un sistem fix de coordonate  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$ , fixat în spațiu, așa cum se arată în figura 17.4 a. Drept exemplu de moleculă neliniară este prezentată molecula plană de etilenă  $\text{C}_2\text{H}_4$ , ale cărei nuclee formează o configurație simetrică de echilibru; drept axă  $z$  a fost aleasă axa moleculei (care trece prin nucleele C), axa  $y$  este situată în planul mo-

leculei, iar axa  $x$  este orientată perpendicular pe acest plan. Pentru o moleculă liniară, orientarea ei în spațiu — orientarea dreptei de-a lungul căreia sînt situate nucleele — este determinată de două variabile independente. Drept asemenea variabile se aleg totdeauna unghiurile  $\theta$  și  $\varphi$ , care caracterizează orientarea acestei drepte — axa moleculei liniare — într-un sistem de coordonate sferice, așa cum se arată în figura 17.4 b. Drept exemplu de

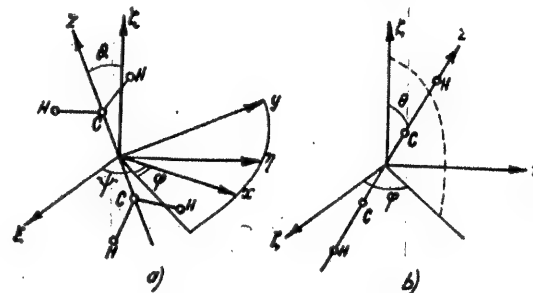


Fig. 17.4. — Sistem de coordonate mobil: a — pentru moleculă neliniară  $\text{C}_2\text{H}_4$ ; b — pentru moleculă liniară  $\text{C}_2\text{H}_2$ .

moleculă liniară s-a luat molecula de acetilenă  $\text{C}_2\text{H}_2$ , ale cărei nuclee sînt situate pe aceeași dreaptă, formînd de asemenea o configurație de echilibru simetrică. Menționăm că dacă se alege, ca și în cazul moleculei de etilenă, axa moleculei drept axă mobilă  $z$ , atunci orientările axelor mobile  $x$  și  $y$ , spre deosebire de acest caz rămîn nedeterminate.

Coordonatele unghiulare independente,  $\psi$ ,  $\theta$  și  $\varphi$  pentru o moleculă neliniară, și  $\theta$ ,  $\varphi$  pentru o moleculă liniară, reprezintă coordonate de rotație, ale căror variații caracterizează mișcarea de rotație a moleculei. În mod analog putem introduce pentru mișcarea de vibrație a moleculei  $3N - 6$  (pentru o moleculă neliniară; în cazul  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $N = 6$ ,  $3N - 6 = 12$ ) sau  $3N - 5$  (pentru o moleculă liniară; în cazul  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $N = 4$ ,  $3N - 5 = 7$ ) coordonate de vibrație  $q$ , care caracterizează deplasările nucleelor față de pozițiile de echilibru și se anulează în cazul unei configurații de echilibru. În cazul particular al unei molecule biatomice există o singură coordonată de vibrație de acest fel, bine determinată,  $q = r - r_e$  (vezi paragraful precedent). Spre deosebire de acest caz extrem de simplu, în cazul moleculelor tri- și poliatomice, avînd un număr de grade de libertate de vibrație mai mare decît trei (pentru  $N \geq 3$ ,  $3N - 6 \geq 3$ , iar  $3N - 5 \geq 4$ ), introducerea coordonatelor de vibrație poate fi făcută în moduri diferite, moduri care vor fi discutate în amănunt în cadrul capitolului 21. Este esențial de reținut că coordonatele de vibrație determină deplasările nucleelor din pozițiile de echilibru într-un sistem de axe de coordonate mobil solidar legat cu molecula; variațiile periodice ale acestor coordonate reprezintă tocmai mișcarea de vibrație. La rîndul său, poziția sistemului mobil este deter-

minată de coordonate unghiulare de rotație; variațiile periodice ale acestor coordonate reprezintă mișcarea de rotație. Obținem în felul acesta separarea mișcării în mișcare de rotație și mișcare de vibrație în mișcarea moleculei ca un întreg și în mișcarea relativă a nucleelor. În particular, în cazul moleculei biatomice, mișcarea moleculei ca un întreg reprezintă o rotație a axei moleculei, care se face în jurul unei axe perpendiculare pe axa moleculei (vezi cap. 19, p. 640), iar mișcarea relativă a nucleelor constă în variația distanței dintre ele, în oscilațiile nucleelor de-a lungul axei moleculei.



Fig. 17.5. — Deplasări arbitrare pentru o moleculă triatomică liniară.

Aici există însă dificultăți din cauza faptului că molecula nu este un corp rigid; configurația ei se modifică în timpul oscilațiilor. Se pune atunci problema cum anume trebuie legat sistemul mobil de coordonate de configurația moleculei mereu variabilă. Numai în cazul moleculei biatomice, în care axa mobilă poate fi dusă prin ambele nuclee, această problemă se rezolvă în mod univoc. În cazul moleculei triatomice liniare, cu ocazia deplasărilor arbitrare ale nucleelor (fig. 17.5) acestea nu se mai situează pe aceeași dreaptă și axele mobile pot fi introduse în moduri diferite.

În cazul unui corp rigid, axele mobile se aleg de obicei în așa fel, încât să coincidă cu axele principale de inerție. La prima vedere pare firesc ca și pentru o moleculă în vibrație să alegem în fiecare moment de timp drept axe mobile axele principale de inerție (în cazul general această alegere este univocă) și să tratăm rotația axelor principale momentane introduse în acest fel ca o rotație, iar variațiile periodice ale poziției nucleelor față de aceste axe drept vibrații. Se constată însă că un asemenea procedeu, folosit în primele lucrări închinată separării vibrațiilor de rotații, duce la rezultate inexacte: energia de mișcare a nucleelor se descompune în energie de vibrație, energie de rotație și energie „de interacțiune dintre vibrații și rotație”, ultima nefiind mică, adică nu se obține o separare reală dintre vibrație și rotație (amănunte vezi în [281] și [282]). Cauza acestui fapt este existența la moleculele poliatomice a unui moment cinetic suplimentar (în afara momentului de rotație pură) legat de vibrații, moment cinetic de vibrație. Pentru diverse sisteme mobile ce se pot alege, momentul cinetic de vibrație este diferit. Axele mobile se pot alege în așa fel, încât momentul de vibrație în cazul unor devieri mici ale nucleelor față de pozițiile de echilibru (în cazul unor oscilații mici) să fie mic și să se anuleze în cazul în care nucleele trec prin poziția de echilibru, adică în cazul în care se anulează coordonatele de vibrație. Se constată că tocmai în acest caz se obține o separare corectă a vibrațiilor de rotație; energia de interacțiune dintre vibrații și rotație devine acum o mărime mică. Axele mobile se introduc în acest caz în mod univoc, ca și axele principale momentane de inerție, însă nu coincid cu ultimele. În felul acesta, problema separării vibrațiilor de rotație se rezolvă prin introducerea unui sistem mobil care să satisfacă condiția de anulare a momentului cinetic de vibrație pentru valori nule ale coordonatelor de vibrație. Menționăm că rezolvarea problemei se complică și mai mult atunci când anumite părți ale moleculei se pot roti una față de alta (cazul „rotației libere”, vezi mai jos p. 602); un asemenea caz a fost tratat în amănunt de către Zaitsev [283].

În cazul în care mișcarea de vibrație și cea de rotație a nucleelor sunt separate, putem să efectuăm cuantificarea fiecărei mișcări în parte și să obținem valorile posibile (pentru o stare electronică dată) ale energiilor de vibrație ( $E_{\text{vib}}$ ) și de rotație ( $E_{\text{rot}}$ ). Adunând  $E_{\text{vib}}$  și  $E_{\text{rot}}$  cu energia electronică  $E_{\text{el}}$ , obținem în conformitate cu (17.1) energia totală  $E$  a moleculei.

Discuția făcută în paragraful precedent, cum și în cel de față, este, așa cum am văzut, aproximativă. În cazul unei tratări mai riguroase, trebuie

ținut seama de interacțiunea dintre diversele tipuri de mișcări, fapt care conduce la formula (17.2):

În capitolele următoare din lucrare se va da o expunere amănunțită a sistematiei nivelelor de energie și a spectrelor moleculelor; înainte însă se tratează (în cap. 18) problema importantă privind configurația de echilibru a moleculei și simetria acestei configurații. Expunerea sistematiei începe cu analiza rotației moleculelor și a spectrelor de rotație (cap. 19), apoi se tratează vibrațiile moleculelor și spectrele de vibrație (cap. 20–23). Ultimele capitole din lucrare (cap. 24–27) sunt consacrate stărilor electronice ale moleculelor și spectrelor electronice; se analizează de asemenea și problema legăturii chimice, strâns legată de stările electronice ale moleculelor.

Pentru fiecare tip de nivele energetice și spectre de rotație, de vibrație și electronice, se tratează atât moleculele biatomice ( $N=2$ ), cât și cele poliatomice ( $N \geq 2$ ), iar expunerea începe cu cazul cel mai simplu, al moleculelor biatomice.

Concomitent cu rezultatele ce se obțin prin metode clasice și semi-clasice, mai intuitive, vom utiliza și rezultatele ce se obțin prin metode ale mecanicii cuantice, mai riguroase, mai ales cu ocazia analizei stărilor electronice ale moleculelor. De aceea în paragraful următor al acestui capitol (§ 17.5) vom analiza premisele de bază ale teoriei moleculelor pe baza mecanicii cuantice.

În ultimele paragrafe ale acestui capitol vom analiza o serie de probleme generale, legate de caracteristicile tranzițiilor și intensităților, atât în cazul spectrelor moleculare de absorbție și emisie (§ 17.6), cât și în cazul spectrelor moleculare Raman (§ 17.7). La tratarea acestor probleme foarte importante pentru spectroscopia moleculară este deosebit de importantă aplicarea rezultatelor teoriei mecanicii cuantice a moleculelor, prezentată în § 17.5.

## § 17.5. IPOTEZELE DE BAZĂ ALE TEORIEI MOLECULELOR ÎN CADRUL MECANICII CUANTICE

În cazul tratării pe baza mecanicii cuantice, pentru a găsi energia totală a moleculei trebuie determinate valorile proprii  $E$  ale operatorului energiei moleculei  $\hat{H}$ , care depinde atât de coordonatele electronice, cât și de coordonatele nucleelor. Aceasta se poate face în mod aproximativ [280], [47], [51], în conformitate cu reprezentările intuitive privind separarea mișcării din moleculă în mișcare electronică, de vibrație și de rotație, așa cum s-a făcut în paragrafele precedente.

Într-un sistem de coordonate fix  $\xi, \eta, \zeta$ , operatorul energiei moleculei, considerată ca un sistem format din  $n$  electroni fiecare cu o sarcină  $-e$  și  $N$  nuclee cu sarcinile  $+Z_{\alpha} e (\alpha=1, 2, \dots, N)^*$ , se poate scrie sub forma

$$\hat{H} = \hat{T}_{\text{el}} + \hat{T}_{\text{nuc}} + \hat{V}. \quad (17.50)$$

\* Pentru generalitate, nu considerăm că  $n = \sum_{\alpha} Z_{\alpha}$ , adică includem și cazul moleculelor ionizate.

Aici

$$\hat{T}_{el} = \sum_{i=1}^n \hat{T}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \Delta_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial^2}{\partial \xi_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial \eta_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial \zeta_i^2} \right) \quad (17.51)$$

este operatorul energiei cinetice a electronilor ( $\xi_i, \eta_i, \zeta_i$  — coordonatele electronilor,  $m_e$  — masa electronului),

$$\hat{T}_{nucl} = \sum_{\alpha=1}^N \hat{T}_\alpha = -\hbar^2 \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{2M_\alpha} \Delta_\alpha = -\hbar^2 \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{2M_\alpha} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_\alpha^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_\alpha^2} \right) \quad (17.52)$$

este operatorul energiei cinetice a nucleelor ( $x_\alpha, y_\alpha, z_\alpha$  — coordonatele nucleelor,  $M_\alpha$  — masele nucleelor),

$$\hat{V} = - \sum_{\alpha} \frac{e^2}{r_{\alpha i}} + \sum_{\substack{i,j \\ (i < j)}} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{\substack{\alpha,\beta \\ (\alpha < \beta)}} \frac{e^2}{r_{\alpha\beta}} + \hat{W}, \quad (17.53)$$

este operatorul interacțiunii electronilor cu nucleele.

Primul termen din operatorul (17.53) reprezintă energia de atracție a electronilor de către nucleu și depinde de distanțele  $r_{\alpha i}$  dintre electroni și nucleu, cel de-al doilea termen reprezintă energia de repulsie a electronilor și depinde de distanțele  $r_{ij}$  dintre ei, iar cel de-al treilea termen reprezintă energia de repulsie dintre nucleu și depinde de distanțele  $r_{\alpha\beta}$  dintre nucleu. În afara acestor termeni, care țin seama de principalele interacțiuni electrostatice

ale electronilor și nucleelor, în (17.53) intervin și termeni mici ca valoare, incluși în  $\hat{W}$  și care țin seama de toate celelalte interacțiuni atât magnetice, cât și electrostatice. Printre ele cele mai importante sînt interacțiunile magnetice, legate de spinul electronului, în primul rînd interacțiunile spin-orbită pentru diverși electroni, proporționale cu  $\hat{L}_i \hat{S}_i$  (vezi, de exemplu, p. 72 și

272). În  $\hat{W}$  intră de asemenea și interacțiunile foarte slabe dintre momentele nucleelor (electrice și magnetice) și păturile electronice, cum și alte interacțiuni magnetice foarte slabe, legate de momentele magnetice de rotație. Nu vom scrie toți acești termeni în formă explicită. Este suficient să menționăm că ei condiționează structura fină și hiperfină a nivelelor de energie moleculare și pot fi luați în considerare prin metodele teoriei mecanicii cuantice a perturbărilor\*.

Operatorul  $\hat{H}$  depinde de  $3n$  coordonate electronice și de  $3N$  coordonate nucleare. În mecanica cuantică, ca și în mecanica clasică, putem separa net mișcarea centrului de greutate a sistemului de mișcarea lui relativă. Operatorul de energie  $\hat{V}$  nu se modifică, iar operatorul energiei cinetice  $\hat{T} = \hat{T}_{el} + \hat{T}_{nucl}$  se descompune în operatorul  $\hat{T}_{centr-gr}$  al energiei cinetice de

mișcare a centrului de greutate și operatorul  $\hat{T}'$  al energiei cinetice de mișcare față de centrul de greutate și care, ca și înainte, reprezintă suma dintre energia cinetică a electronilor și energia cinetică a nucleelor. Drept rezultat, operatorul total al energiei de mișcare față de centrul de greutate este

$$\hat{H} = \hat{T}'_{el} + \hat{T}'_{nucl} + \hat{V}, \quad (17.54)$$

unde operatorii  $\hat{T}'_{el}$  și  $\hat{T}'_{nucl}$  au vechea formă (17.51) și (17.52), în care coordonatele  $\xi_i, \eta_i, \zeta_i$  și  $x_\alpha, y_\alpha$  și  $z_\alpha$  s-au înlocuit prin coordonatele relative  $\xi'_i, \eta'_i, \zeta'_i$  și  $x'_\alpha, y'_\alpha$  și  $z'_\alpha$ . Numărul coordonatelor independente se micșorează însă cu trei. Dat fiind că poziția centrului de greutate este

\* Interacțiunea spin-orbită, în funcție de valoarea sa relativă, se ia în considerare fie de la început, cu ocazia considerării nivelelor electronice, fie mai târziu, cu ocazia considerării nivelelor de rotație (pentru molecule sînt așa-zisele cazuri Hund a și b, vezi § 25.4).

practic determinată de pozițiile nucleelor grele și nu de electronii ușori ( $M_\alpha \gg m_e$ ), cele  $3N$  coordonate  $x'_\alpha, y'_\alpha, z'_\alpha$  sînt legate prin trei relații suplimentare

$$\sum_{\alpha=1}^N M_\alpha x'_\alpha = 0, \quad \sum_{\alpha=1}^N M_\alpha y'_\alpha = 0, \quad \sum_{\alpha=1}^N M_\alpha z'_\alpha = 0, \quad (17.55)$$

și atunci în locul acestor coordonate se pot introduce  $3N - 3$  coordonate independente, de care depinde atât  $\hat{T}'_{nucl}$  cât și  $\hat{V}$ . În particular, în cazul moleculei biatomice ( $\alpha = 1, 2$ ) acestea sînt coordonatele  $x' = x'_2 - x'_1, y' = y'_2 - y'_1, z' = z'_2 - z'_1$  și se poate ușor arăta că

$$\hat{T}'_{nucl} = -\hbar^2 \frac{1}{2M} \left( \frac{\partial^2}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2}{\partial y'^2} + \frac{\partial^2}{\partial z'^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta', \quad (17.56)$$

unde  $M = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$  este masa redusă a moleculei (vezi p. 560).

Menționăm că, dacă nu se neglijează masele electronilor față de masele nucleelor, atunci

în operatorul  $\hat{T}'_{el}$  masele  $m_e$  ale electronilor se înlocuiesc prin niște mase reduse, puțin diferite,  $m'_e$ , și apar niște termeni mici, suplimentari; aceasta condiționează efectul izotopic de masă al nivelelor electronice, care are același ordin de mărime ca cel din cazul atomilor (vezi § 16.5, p. 540).

Operatorul energiei cinetice a nucleelor din (17.54) ține seama atât de energia cinetică a vibrațiilor, cât și de energia cinetică a rotației, iar suma dintre operatorii  $\hat{T}'_{el}$  și  $\hat{V}$ , deși reprezintă operatorul energiei electronice, nu apare totuși sub formă finală, deoarece mișcarea electronică este raportată la un sistem de coordonate ale cărui axe păstrează direcții fixe în spațiu și nu la un sistem de coordonate solidar legat cu molecula.

Vom transforma operatorul (17.54) în așa fel, încît să separăm vibrația de rotație și să raportăm mișcarea electronică la un sistem de coordonate solidar legat cu molecula. În acest scop vom trece de la sistemul de coordonate  $\xi', \eta', \zeta'$ , cu originea în centrul de greutate și ale cărui axe păstrează anumite direcții fixe în spațiu (față de un sistem de coordonate fix), la un sistem de coordonate mobil  $x, y, z$ , cu originea de asemenea în centrul de greutate, însă cu axe ale căror orientări pot varia. În cazul unei tratări clasice, aceasta înseamnă că unghiurile care determină orientarea axelor de coordonate mobile variază în timp; în cazul unei tratări pe baza mecanicii cuantice, aceasta înseamnă că operatorii corespunzători mărimilor mecanice conțin diferențieri în raport cu variabilele unghiulare\*.

Cu ocazia trecerii la un sistem mobil 3 (pentru o moleculă neliniară) sau 2 (pentru o moleculă liniară), coordonate unghiulare determină poziția sistemului mobil, iar celelalte  $(3N - 3) - 3 = 3N - 6$  sau  $(3N - 3) - 2 = 3N - 5$  coordonate determină poziția relativă a

nucleelor. Ele caracterizează mișcarea de rotație și de vibrație respectiv, iar operatorul  $\hat{T}_{nucl}$  al energiei cinetice a nucleelor se descompune în operatorul  $\hat{T}_{rot}$  al energiei cinetice de rotație, care conține diferențierea în raport cu coordonatele unghiulare, și operatorul  $\hat{T}_{vibr}$  al energiei

\* În cazul particular al rotației cu un unghi  $\phi$  în jurul aței fixe, în conformitate cu mecanica clasică, sînt diferite de zero viteza unghiulară  $\frac{d\phi}{dt} = \dot{\phi}$  și impulsul generalizat  $p_\phi$  corespunzător ei (egal cu proiecția momentului cinetic pe axa de rotație); în mod corespunzător, în mecanica cuantică această rotație se caracterizează prin operatorul  $\hat{p}_\phi = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi}$  (operatorul proiecției momentului cinetic pe axa preferențială), care conține diferențierea în raport cu variabila unghiulară  $\phi$ .

cinetice de vibrație, care conține diferențierea în raport cu coordonatele care determină poziția relativă a nucleelor.

În cazul moleculei biatomice, împărțirea operatorului  $\hat{T}'_{\text{nuc}}$  în două părți este exactă. Într-adevăr, dacă coordonatele  $x', y', z'$  din (17.56) se exprimă prin coordonate sferice conform formulelor (vezi fig. 6.6, p. 207)  $x' = \rho \sin \theta \cos \varphi$ ,  $y' = \rho \sin \theta \sin \varphi$ ,  $z' = \rho \cos \theta$ , unde  $\rho$  este distanța dintre nuclee, operatorul  $\hat{T}'_{\text{nuc}}$  capătă forma

$$\hat{T}'_{\text{nuc}} = \hat{T}_{\text{vibr}} + \hat{T}_{\text{rot}} = -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \rho} \left( \rho^2 \frac{\partial}{\partial \rho} \right) - \frac{\hbar^2}{2M\rho^2} \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right], \quad (17.57)$$

unde primul termen,  $\hat{T}_{\text{vibr}}$ , corespunde energiei cinetice de vibrație, iar cel de-al doilea,  $\hat{T}_{\text{rot}}$ , energiei cinetice de rotație. Avem două coordonate unghiulare de rotație  $\theta$  și  $\varphi$  și o coordonată relativă  $\rho$ , distanța dintre nuclee, care variază în timpul vibrațiilor\*. Operatorul

$$\hat{M}_p^2 = -\hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \quad (17.58)$$

reprezintă operatorul pătratului momentului cinetic al nucleelor, iar expresia  $I = M\rho^2$  momentul de inerție al nucleelor față de o dreaptă care trece prin centrul de greutate al moleculei perpendicular pe axa ei (vezi p. 642). De aici rezultă că

$$\hat{T}_{\text{rot}} = \frac{1}{2M\rho^2} \hat{M}_p^2 = \frac{1}{2I} \hat{M}_p^2, \quad (17.59)$$

ceea ce este în acord cu expresia clasică (17.14). Este important să subliniem că momentul de inerție este o funcție de distanța dintre nuclee, ceea ce conduce la o dependență a energiei de rotație de vibrații, deoarece în timpul vibrațiilor momentul de inerție variază. Numai dacă

momentul de inerție se consideră constant\*\*, operatorul  $\hat{T}_{\text{rot}}$  depinde numai de coordonatele de rotație, însă nu de coordonata relativă  $\rho$ .

În cazul unei molecule poliatomice separarea operatorului  $\hat{T}'_{\text{nuc}}$  în doi operatori  $\hat{T}_{\text{vibr}}$  și  $\hat{T}_{\text{rot}}$  poate fi făcută numai aproximativ, neglijând termenii care se obțin cu ocazia trecerii la un sistem mobil, termeni care corespund vibrației și rotației. Ca urmare a unei asemenea separări aproximative, așa după cum se poate arăta [281], [282], se obține operatorul

$$\hat{T}'_{\text{nuc}} = \hat{T}_{\text{vibr}} + \hat{T}_{\text{rot}}, \quad (17.60)$$

unde operatorul  $\hat{T}_{\text{vibr}}$  al energiei cinetice de vibrație depinde de  $3N - 6$  sau  $3N - 5$  coordonate care determină așezarea relativă a nucleelor (în locul unei singure coordonate  $\rho$  din cazul moleculei biatomice), iar operatorul  $\hat{T}_{\text{rot}}$  al energiei cinetice de rotație este o funcție pătratică

\* Drept coordonată de vibrație se ia  $q = \rho - \rho_e$ , vezi (17.42).

\*\* Luând, de exemplu,  $\rho = \rho_e$  și  $I = M\rho_e^2$ , unde  $\rho_e$  este distanța de echilibru, ceea ce în cazul unei amplitudini mici a vibrațiilor ( $q \ll \rho_e$ ) reprezintă o bună aproximație.

a operatorilor  $\hat{M}_{px}$ ,  $\hat{M}_{py}$ ,  $\hat{M}_{pz}$  corespunzători proiecțiilor momentului cinetic, expresii care conțin diferențieri în raport cu trei sau două coordonate unghiulare. El este de forma

$$\hat{T}_{\text{rot}} = \frac{1}{2} \sum_{\lambda\mu} B_{\lambda\mu}(\rho) \hat{M}_{p\lambda} \hat{M}_{p\mu}, \quad (17.61)$$

unde indicii  $\lambda$  și  $\mu$  parcurg valorile  $x, y, z$ , iar coeficienții  $B_{\lambda\mu}(\rho)$  reprezintă niște funcții de coordonate relative. Dacă axele  $x, y, z$  sînt axe principale de inerție pentru o anumită configurație a nucleelor\*, (17.61) pentru această configurație capătă forma mai simplă

$$\hat{T}_{\text{rot}} = \frac{1}{2} \left( B_x \hat{M}_{px}^2 + B_y \hat{M}_{py}^2 + B_z \hat{M}_{pz}^2 \right) = \frac{1}{2} \left( \frac{\hat{M}_{px}^2}{I_x} + \frac{\hat{M}_{py}^2}{I_y} + \frac{\hat{M}_{pz}^2}{I_z} \right), \quad (17.62)$$

unde  $I_x, I_y, I_z$  sînt momentele principale de inerție față de axele  $x, y, z$ , adică mărimile  $B_x = \frac{1}{I_x}$ ,  $B_y = \frac{1}{I_y}$ ,  $B_z = \frac{1}{I_z}$  reprezintă inversele momentelor de inerție. Operatorii (17.61) și (17.62) sînt perfect analogi expresiilor clasice pentru energia de rotație a unui sistem format din  $N$  particule în interacțiune.

În afară de separarea operatorului  $\hat{T}'_{\text{nuc}}$  în părți, trebuie transformat operatorul  $\hat{T}'_{el}$  al energiei cinetice electronice trecînd de la coordonatele  $\xi_i, \eta_i, \zeta_i$  dintr-un sistem fix de coordonate la coordonatele  $x_i, y_i, z_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ) dintr-unul mobil. Operatorul  $\hat{T}'_{el}$  este invariant față de transformarea ortogonală corespunzătoare a rotației (vezi (3.16)) și are, în coordonatele  $x_i, y_i, z_i$ , vechea formă (17.51):

$$\hat{T}'_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right). \quad (17.63)$$

În sfîrșit, operatorul  $\hat{V}$  al energiei de interacțiune, care depinde de coordonatele relative ale electronilor și nucleelor, nu se modifică cu ocazia trecerii la un sistem mobil și-și păstrează forma (17.53).

În felul acesta, într-un sistem mobil, operatorul energiei poate fi scris sub forma

$$\hat{H}(x, \rho) = \hat{T}_{el}(x) + \hat{V}(x, \rho) + \hat{T}_{\text{vibr}}(\rho) + \hat{T}_{\text{rot}}(\rho). \quad (17.64)$$

Operatorul  $\hat{T}_{el}(x)$  este o funcție de  $3n$  coordonate  $x$  ale electronilor și este determinat de formula (17.63) (omitem indicii prim sau secund). Operatorul interacțiunii (în cea mai mare parte electrostatică)  $\hat{V}(x, \rho)$  depinde de coordonatele  $x$  ale electronilor și de  $3N - 6$  sau  $3N - 5$  coordonate relative  $\rho$  ale nucleelor și se determină cu ajutorul formulei (17.53).

Operatorul  $\hat{T}_{\text{vibr}}(\rho)$  al energiei cinetice de vibrație depinde numai de  $3N - 6$  sau  $3N - 5$  coordonate  $\rho$ . În sfîrșit, operatorul  $\hat{T}_{\text{rot}}(\rho)$  al energiei cinetice de rotație depinde de trei sau două coordonate unghiulare, de asemenea prin intermediul constantelor  $B_{\lambda\mu}(\rho)$  (vezi

\* De exemplu, axele principale de inerție ale configurației de echilibru a nucleelor. Axele  $x, y, z$  ale sistemului mobil nu pot fi însă alese în așa fel încît pentru orice configurație a nucleelor ele să fie axe principale de inerție, deoarece atunci nu se obține o separare corectă a energiei în energie de vibrație și de rotație, vezi paragraful precedent (p. 572). În cazul unei alegeri corecte a sistemului mobil care să satisfacă condiția de egalitate cu zero a momentului cinetic de vibrație, operatorul  $\hat{T}_{\text{rot}}$  are pentru o configurație arbitrară a nucleelor forma generală (17.61) și nu forma particulară (17.62).

(17.61)) și de coordonatele  $\rho^*$ . Este important că  $\hat{T}_{vibr}(\rho)$  conține diferențierea în raport cu coordonatele  $\rho$  (vezi (17.57)), iar în  $\hat{V}(x, \rho)$  și în  $\hat{T}_{rot}(\theta, \rho)$  aceste coordonate intervin sub formă de parametri.

Expresia (17.64) este o expresie fundamentală în cazul considerării pe baza mecanicii cuantice a mișcărilor electronică, de vibrație și de rotație din moleculă.

Putem să obținem rezolvarea aproximativă a ecuației

$$\hat{H}\psi(x, \rho, \theta) = E\psi(x, \rho, \theta) \quad (17.65)$$

și, prin urmare, să găsim valorile posibile  $E$  ale energiei moleculei, scriind  $\psi(x, \rho, \theta)$  sub forma

$$\psi(x, \rho, \theta) = \psi_{el}(x, \rho) \psi_{vibr}(\rho) \psi_{rot}(\theta), \quad (17.66)$$

adică sub forma unui produs dintre funcția de undă electronică  $\psi_{el}(x, \rho)$ , funcția de undă de vibrație  $\psi_{vibr}(\rho)$  și funcția de undă de rotație  $\psi_{rot}(\theta)$ . Ținând seama de ordinele de mărime ale energiilor electronică, de vibrație și de rotație (vezi (17.3)), la început se rezolvă problema privind mișcarea electronică, apoi problema privind mișcarea de vibrație și, în sfârșit, problema mișcării de rotație. În felul acesta, găsim în mod consecutiv  $\psi_{el}(x, \rho)$ ,  $\psi_{vibr}(\rho)$  și  $\psi_{rot}(\theta)$ . Pentru obținerea soluțiilor se consideră mai întâi operatorul

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_{el}(x) + \hat{V}(x, \rho), \quad (17.67)$$

care, datorită faptului că  $m_e \ll M_a$ , este mult mai mare decât operatorul  $\hat{T}_{nucel}(\rho, \theta) = \hat{T}_{vibr}(\rho) + \hat{T}_{rot}(\theta, \rho)$  (vezi (17.51) sau (17.63) combinat cu (17.52)), apoi se ia în considerare operatorul  $\hat{T}_{vibr}(\rho)$  și în cele din urmă se consideră și operatorul  $\hat{T}_{rot}(\theta, \rho)$ .

Funcția electronică  $\psi_{el}(x, \rho)$  se determină în mod natural ca o soluție a ecuației undelor

$$(I) \quad \hat{H}_{el}(x, \rho) \psi_{el}(x, \rho) = \varepsilon_{el}(\rho) \psi_{el}(x, \rho), \quad (17.68)$$

unde  $\varepsilon_{el}(\rho)$  reprezintă energia electronică ca o funcție de coordonatele relative  $\rho$  ale nucleelor. Rezolvarea ecuației (17.68) cu operatorul  $\hat{H}_{el}(x, \rho)$ , în care coordonatele  $\rho$  intervin numai sub forma unor parametri, corespunde tratării mișcării electronice în ipoteza unor nuclee fixe (vezi § 17.3). Pentru molecule stabile, caz la care ne vom limita aici, funcția  $\varepsilon_{el}(\rho)$  poate fi prezentată sub forma

$$\varepsilon_{el}(\rho) = \varepsilon_{el}(\rho_e) + [\varepsilon_{el}(\rho) - \varepsilon_{el}(\rho_e)] = E_{el} + (\varepsilon_{el}(\rho) - \varepsilon_{el}(\rho_e)), \quad (17.69)$$

unde  $E_{el} = \varepsilon_{el}(\rho_e)$  este valoarea energiei electronice pentru configurația de echilibru, iar  $\varepsilon_{el}(\rho) - \varepsilon_{el}(\rho_e) = U(q)$  o funcție de coordonatele de vibrație  $q$ , care, pentru configurația de echilibru, se anulează (vezi (17.28) și (17.44)).

Ecuația (17.68) reprezintă prima ecuație fundamentală a teoriei moleculelor pe baza mecanicii cuantice, ecuația pentru energia electronică a moleculei. Din rezolvarea ei se găsesc valorile de echilibru  $\rho = \rho_e$  ale coordonatelor nucleare relative (pentru molecula biatomică valorile  $\rho = \rho_e$  ale distanței de echilibru dintre nuclee) și valorile corespunzătoare ale energiei electronice  $E_{el} = \varepsilon_{el}(\rho_e)$ , adică nivelele electronice de energie.

Pentru găsirea ecuațiilor de undă pentru vibrații și rotații vom media operatorul energiei

(17.64)  $\hat{H}(x, \rho, \theta)$  în raport cu coordonatele  $x$ , adică în raport cu mișcarea electronică, ceea

\* Trebuie menționat că, cu ocazia trecerii la un sistem mobil, derivatele în raport cu coordonatele unghiulare trebuie luate pentru  $x_i, y_i, z_i$  const și nu pentru  $\xi_i, \eta_i, \zeta_i$  const, ceea ce duce la adăugarea la  $M_{px}, M_{py}, M_{pz}$  din (17.61) a unor termeni care depind de momentele unghiulare electronice (vezi de exemplu [47]). Pentru simplitate, nu vom ține seama de acest fapt. O asemenea neglijare este justificată în cazul moleculelor cu un moment cinetic electronic nul.

ce din punct de vedere fizic corespunde ipotezei conform căreia mișcarea nucleelor în comparație cu mișcarea electronilor este lentă. Avem

$$\begin{aligned} \int \psi_{el}^*(x, \rho) \hat{H} \psi_{el}(x, \rho) dx &= \int \psi_{el}^*(x, \rho) \hat{H}_{el}(x, \rho) \psi_{el}(x, \rho) dx + \\ &+ \int \psi_{el}^*(x, \rho) \hat{T}_{vibr}(\rho) \psi_{el}(x, \rho) dx + \int \psi_{el}^*(x, \rho) \hat{T}_{rot}(\theta, \rho) \psi_{el}(x, \rho) dx. \end{aligned} \quad (17.70)$$

În conformitate cu (17.68), prima integrală din membrul al doilea are valoarea  $\varepsilon_{el}(\rho)$ , iar ultima integrală, ca urmare a independenței lui  $\psi_{el}(x, \rho)$  de coordonate unghiulare  $\theta$  (diferențierea în raport cu acestea este conținută în  $\hat{T}_{rot}(\theta, \rho)$ ), este egală cu  $\hat{T}_{rot}(\theta, \rho)$ ; în cea de-a doua integrală, operatorul  $\hat{T}_{vibr}(\rho)$  care conține diferențierea în raport cu  $\rho$  (vezi (17.57)) acționează asupra funcției electronice, care și ea depinde de coordonatele  $\rho$ ; considerind încă că această dependență este slabă, putem admite în primă aproximatie că  $\hat{T}_{vibr}(\rho)$  comută cu  $\psi_{el}(x, \rho)^*$ , și atunci

$$\int \psi_{el}^*(x, \rho) \hat{T}_{vibr}(\rho) \psi_{el}(x, \rho) dx = \int \psi_{el}^*(x, \rho) \psi_{el}(x, \rho) dx \cdot \hat{T}_{vibr}(\rho) = \hat{T}_{vibr}(\rho). \quad (17.71)$$

În cele din urmă obținem operatorul

$$\hat{H} = \varepsilon_{el}(\rho) + \hat{T}_{vibr} + \hat{T}_{rot} = E_{el} + [\varepsilon_{el}(\rho) - \varepsilon_{el}(\rho_e)] + \hat{T}_{vibr}(\rho) + \hat{T}_{rot}(\theta, \rho), \quad (17.72)$$

mediat în raport cu mișcarea electronică și egal cu suma dintre valoarea  $E_{el} = \varepsilon_{el}(\rho_e)$  a energiei electronice pentru configurația de echilibru a operatorului

$$\hat{H}_{vibr}(\rho) = [\varepsilon_{el}(\rho) - \varepsilon_{el}(\rho_e)] + \hat{T}_{vibr}(\rho) \quad (17.73)$$

al energiei de vibrație, în care diferența  $\varepsilon_{el}(\rho) - \varepsilon_{el}(\rho_e)$  joacă rolul de energie potențială și operatorul  $\hat{T}_{rot}(\theta, \rho)$  al energiei de rotație.

Funcția de undă de vibrație  $\psi_{vibr}(\rho)$  se determină în mod natural ca o soluție a ecuației de undă

$$(II) \quad \hat{H}_{vibr}(\rho) \psi_{vibr}(\rho) = E_{vibr} \psi_{vibr}(\rho), \quad (17.74)$$

care reprezintă cea de-a doua ecuație fundamentală a teoriei mecanicii cuantice a moleculelor, ecuația pentru energia de vibrație a moleculei. Din rezolvarea acesteia se găsesc nivelele de energie de vibrație.

\* Funcția de undă electronică variază lent în funcție de coordonatele  $\rho$  și o asemenea aproximatie este rezonabilă. În cazul unei tratări mai riguroase, pentru termenii de tipul  $\frac{\partial^2}{\partial \rho^2}$  vom obține ca urmare a diferențierii [282 a]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} \psi_{el} &= \frac{\partial^2 \psi_{el}}{\partial \rho^2} + 2 \frac{\partial \psi_{el}}{\partial \rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \psi_{el} \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} \text{ și } \int \psi_{el}^* \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} \psi_{el} dx = \\ &= \frac{\partial^2 \psi_{el}}{\partial \rho^2} + 2 \frac{\partial \psi_{el}}{\partial \rho} \cdot \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{\partial^2}{\partial \rho^2}. \end{aligned}$$

Acest operator diferă de operatorul  $\frac{\partial^2}{\partial \rho^2}$  prin primii doi termeni, care sînt mici.



Rămâne acum să luăm în considerare mișcarea de rotație. Mediind operatorul energiei (17.62), care depinde de coordonatele  $\rho$  și  $\vartheta$ , în raport cu coordonatele  $\rho$ , ceea ce corespunde ipotezei conform căreia rotația moleculelor este lentă în comparație cu vibrația, obținem

$$\int \psi_{\text{vibr}}^*(\rho) \hat{H} \psi_{\text{vibr}}(\rho) d\rho = \int \psi_{\text{vibr}}^*(\rho) E_{\text{el}} \psi_{\text{vibr}}(\rho) d\rho + \int \psi_{\text{vibr}}^*(\rho) \hat{H}_{\text{vibr}}(\rho) \psi_{\text{vibr}}(\rho) d\rho + \int \psi_{\text{vibr}}^*(\rho) \hat{T}_{\text{rot}}(\vartheta, \rho) \psi_{\text{vibr}}(\rho) d\rho. \quad (17.75)$$

Prima integrală din membrul al doilea este egală cu  $E_{\text{el}}$ , cea de-a doua, în baza relației (17.74) este egală cu  $E_{\text{vibr}}$ , iar cea de-a treia dă valoarea medie a operatorului energiei cinetice de rotație, care în cazul general are forma (17.61). Această valoare medie este

$$\hat{T}_{\text{rot}}(\vartheta) = \bar{T}_{\text{rot}} = \frac{1}{2} \sum_{\lambda\mu} \bar{B}_{\lambda\mu} \hat{M}_{\lambda\mu} \hat{M}_{\lambda\mu}, \quad (17.76)$$

unde

$$\bar{B}_{\lambda\mu} = \int \psi_{\text{vibr}}^*(\rho) B_{\lambda\mu}(\rho) \psi_{\text{vibr}}(\rho) d\rho. \quad (17.77)$$

Ca rezultat obținem operatorul

$$\bar{H} = E_{\text{el}} + E_{\text{vibr}} + \hat{T}_{\text{rot}}(\vartheta), \quad (17.78)$$

mediat atât în raport cu mișcarea electronică, cât și în raport cu mișcarea de vibrație.

Funcția de undă de rotație se determină în mod natural drept soluția ecuației de undă

$$(III) \quad \hat{H}_{\text{rot}}(\vartheta) \psi_{\text{vibr}}(\vartheta) = E_{\text{rot}} \psi_{\text{rot}}(\vartheta), \quad (17.79)$$

care reprezintă a treia ecuație fundamentală a teoriei mecanicii cuantice a moleculelor, ecuația pentru energia de rotație. Prin rezolvarea acesteia se găsesc nivelele de rotație ale moleculelor.

Menționăm că operatorul (17.76) care intervine în ecuația (17.79) poate fi totdeauna exprimat ca o sumă de pătrate, printr-o transformare ortogonală a coordonatelor  $x, y, z$ :

$$\hat{H}_{\text{rot}}(\vartheta) = \frac{1}{2} (B_x \hat{M}_{xx}^2 + B_y \hat{M}_{yy}^2 + B_z \hat{M}_{zz}^2) = \frac{1}{2} \left( \frac{\hat{M}_{xx}^2}{I_x} + \frac{\hat{M}_{yy}^2}{I_y} + \frac{\hat{M}_{zz}^2}{I_z} \right), \quad (17.80)$$

în care s-au introdus momentele principale efective de inerție  $I_x = I_x^{(\text{eff})}$ ,  $I_y = I_y^{(\text{eff})}$ ,  $I_z = I_z^{(\text{eff})}$  (vezi (17.62)). În general vorbind, ele diferă (deși de cele mai multe ori nu prea mult) de momentele principale de inerție ale configurației normale.

În conformitate cu (17.79) medierea operatorului (17.78) în raport cu coordonatele  $\vartheta$ , adică în raport cu mișcarea de rotație, dă

$$\int \psi_{\text{rot}}^*(\vartheta) \bar{H} \psi_{\text{rot}}(\vartheta) d\vartheta = \int \psi_{\text{rot}}^*(\vartheta) (E_{\text{el}} + E_{\text{vibr}}) \psi_{\text{rot}}(\vartheta) d\vartheta + \int \psi_{\text{rot}}^*(\vartheta) \hat{H}_{\text{rot}}(\vartheta) \psi_{\text{rot}}(\vartheta) d\vartheta = E_{\text{vibr}} + E_{\text{el}} + E_{\text{rot}}. \quad (17.81)$$

În felul acesta, ca urmare a triplei medieri consecutive a operatorului total (17.34) în raport cu mișcarea electronică, cea de vibrație și cea de rotație, obținem valoarea energiei totale a moleculei

$$E = \bar{H} = E_{\text{el}} + E_{\text{vibr}} + E_{\text{rot}} \quad (17.82)$$

ca fiind o sumă dintre valoarea energiei electronice, a celei de vibrație și a celei de rotație. Valorile energiei  $E_{\text{el}} = \epsilon_{\text{el}}(\rho)$ ,  $E_{\text{vibr}}$  și  $E_{\text{rot}}$  și funcțiile de undă corespunzătoare  $\psi_{\text{el}}(x, \rho)$ ,  $\psi_{\text{vibr}}(\rho)$  și  $\psi_{\text{rot}}(\vartheta)$  satisfac ecuațiile fundamentale (17.68), (17.74) și (17.79) (I, II și III). Valoarea energiei (17.82) și produsul (17.66) dintre aceste funcții de undă reprezintă soluția aproximativă a ecuației generale (17.65), corespunzătoare reprezentărilor fizice privind separarea mișcării din moleculă în mișcare electronică, de vibrație și de rotație.

## § 17.6. CARACTERISTICILE TRANZIȚIILOR ȘI INTENSITĂȚILE ÎN CAZUL SPECTRELOR DE ABSORBȚIE ȘI DE EMISIE

Tranzițiile dintre nivelele moleculelor — electronice (electronice de vibrație-rotatie), de vibrație (de vibrație-rotatie) și de rotație (de rotație pură) —, studiate cu ocazia observării spectrelor respective de emisie și absorbție electronice, de vibrație și rotație, sînt legate de variațiile momentelor electrice sau magnetice ale moleculei. Probabilitatea acestor tranziții se exprimă prin momentele corespunzătoare ale tranzițiilor, așa cum s-a analizat în capitolul 4 pentru cazul radiației electrice de dipol (§ 4.3) și pentru cazul radiațiilor magnetice de dipol și electrică de cvadrupol (§ 4.4). Tot acolo, în § 4.7 și § 4.8, a fost discutată problema regulilor de selecție, iar în capitolele 5 problema intensităților din spectre. Rezultatele obținute în capitolele 4 și 5 sînt generale și valabile și pentru molecule, însă necesită concretizări, mai ales în legătură cu separarea energiei moleculei în energie electronică, de vibrație și de rotație.

În cazul moleculelor, ca și în cazul atomilor, cel mai important este cazul radiației de dipol (electrice). În acest caz este important de știut dacă molecula are sau nu un moment de dipol.

Pentru atomi, momentul de dipol este nul în orice stare staționară, ca urmare a simetriei sferice a atomului luat în ansamblu: toate direcțiile care trec prin centrul atomului, prin nucleul lui sînt echivalente, iar momentul de dipol este un vector; el caracterizează o anumită direcție preferențială, care lipsește în atom. Cu ocazia trecerii dintr-o stare electronică a atomului în alta, momentul de dipol al tranziției  $P_{ik}$  (vezi p. 106), care determină probabilitatea tranziției, poate fi diferit de zero.

Momentul de dipol al atomului, într-o anumită stare staționară, reprezintă valoarea medie a vectorului momentului de dipol (4.33), luată în raport cu funcțiile de undă ale acestei stări:

$$\bar{P} = \int \psi_i^* \mathbf{P} \psi_i d\mathbf{x} = -e \int \psi_i^*(\mathbf{x}) \left( \sum_i \mathbf{r}_i \right) \psi_i(\mathbf{x}) d\mathbf{x}. \quad (17.83)$$

Această valoare medie se anulează, deoarece  $\psi_i^*(\mathbf{x}) \psi_i(\mathbf{x})$  nu variază în cazul unei operații de inversiune, iar momentul de dipol își schimbă semnul (vezi deducerea regulilor de selecție de la p. 133). Spre deosebire de acest caz, momentul de dipol al tranziției (4.40)

$$P_{ik} = \int \psi_i^*(\mathbf{x}) \mathbf{P} \psi_k(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = -e \int \psi_i^*(\mathbf{x}) \left( \sum_i \mathbf{r}_i \right) \psi_k(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \quad (17.84)$$

poate fi diferit de zero dacă stările ce se combină diferă prin paritate și, prin urmare,  $\psi_i^*(\mathbf{x}) \psi_k(\mathbf{x})$  își schimbă semnul cu ocazia inversiunii. Tocmai astfel au fost deduse regulile de selecție din § 4.7.

Spre deosebire de atom, molecula poate avea un moment de dipol în stări staționare dacă simetria ei nu este prea înaltă (amănunte vezi în § 18.6, p. 629).

Pentru tranzițiile electronice din molecule, existența momentului de dipol în stările staționare nu este esențială. Ca și în cazul atomilor, probabilitatea unei tranziții electronice este determinată de momentul de dipol al tranziției  $P_{ik}$ , care poate fi diferit de zero indiferent de faptul dacă molecula are sau nu un moment de dipol în stări staționare. Mărirea momentului de dipol al tranziției electronice depinde de mișcarea electronilor în ipoteza unor nuclee fixe, iar mișcarea de vibrație și cea de rotație a moleculei nu exercită o influență importantă asupra ei.

Altfel stau lucrurile în cazul tranzițiilor de vibrație și de rotație. În cazul acestora, existența în moleculă a unui moment de dipol  $P$  este esențială pentru starea electronică dată, stare care nu se modifică cu ocazia tranzițiilor în cauză (vezi (17.6) și (17.7), combinat cu (17.4)). Dacă pentru moleculă  $P \neq 0$ , atunci atât în cazul mișcării de vibrație, cât și în cazul mișcării de rotație acest moment variază și tranzițiile în cauză se pot realiza. Conform reprezentărilor intuitive, cu ocazia vibrațiilor variază pozițiile relative ale nucleelor, configurația nucleelor din moleculă, fapt care duce la variația momentului de dipol; momentul de dipol este o funcție de coordonatele de vibrație  $\rho$ :

$$P = P(\rho). \quad (17.85)$$

Cu ocazia rotației moleculei ca un întreg componentele  $P_x$ ,  $P_y$ ,  $P_z$  ale momentului de dipol legat de moleculă (care își păstrează deci orientarea într-un sistem mobil) variază față de un sistem fix  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$ ; aceste componente sînt niște funcții de coordonate unghiulare de rotație  $\vartheta$ :

$$P_\xi = P_\xi(\vartheta), \quad P_\eta = P_\eta(\vartheta), \quad P_\zeta = P_\zeta(\vartheta). \quad (17.86)$$

Dacă notăm componentele constante ale momentului de dipol  $P$  în sistemul mobil cu  $P_x$ ,  $P_y$ ,  $P_z$  și dacă introducem unghiurile lui Euler  $\psi$ ,  $\vartheta$  și  $\varphi$  (fig. 17.4 a, p. 571), atunci  $P_\xi$ ,  $P_\eta$ ,  $P_\zeta$  se exprimă prin  $P_x$ ,  $P_y$  și  $P_z$ , conform binecunoscutelor formule:

$$\left. \begin{aligned} P_\xi &= P_x (\cos \varphi \cos \psi - \sin \varphi \cos \vartheta \sin \psi) + \\ &\quad + P_y (-\sin \varphi \cos \psi - \cos \varphi \cos \vartheta \sin \psi) + P_z \sin \vartheta \sin \psi, \\ P_\eta &= P_x (\cos \varphi \sin \psi + \sin \varphi \cos \vartheta \cos \psi) + \\ &\quad + P_y (-\sin \varphi \sin \psi + \cos \varphi \cos \vartheta \cos \psi) - P_z \sin \vartheta \cos \psi, \\ P_\zeta &= P_x \sin \varphi \sin \vartheta + P_y \cos \varphi \sin \vartheta + P_z \cos \vartheta, \end{aligned} \right\} \quad (17.87)$$

care se obțin cu ușurință pe baza reprezentărilor intuitive și reprezintă formulele (17.86) în formă dezvoltată, scrise pentru cazul general al unei molecule neliniare. Pentru o moleculă liniară, momentul de dipol, ca urmare a simetriei moleculei, este orientat după axa moleculei și, dacă introducem unghiurile  $\theta$  și  $\varphi$  într-un sistem de coordonate sferice (fig. 17.4 b), atunci

$$\left. \begin{aligned} P_\xi &= P \sin \theta \cos \varphi, \\ P_\eta &= P \sin \theta \sin \varphi, \\ P_\zeta &= P \cos \theta. \end{aligned} \right\} \quad (17.88)$$

582 Aceste formule se obțin atât direct din schiță, cât și din formulele (17.87) dacă se ia  $P_x = P_y = 0$ ,  $P_z = P$ ,  $\theta = \vartheta$  și  $\varphi = \psi - 90^\circ$ .

Dacă momentul de dipol al moleculei, ca urmare a simetriei, este nul, atunci, în cazul unor vibrații care nu perturbă simetria moleculei, ei rămîne nul și tranzițiile corespunzătoare nu se pot realiza. Aceasta are loc în cazul vibrațiilor unei molecule biatomice, formate din doi atomi identici (de exemplu  $O_2$ ,  $H_2$ ): o asemenea moleculă are un centru de simetrie și momentul ei de dipol este nul (vezi mai jos, § 18.6, p. 629). Cu ocazia vibrațiilor, centrul de simetrie se păstrează (fig. 17.6 a), iar molecula nu poate prezenta un spectru infraroșu în absorbție sau emisie, condiționat de tranzițiile de vibrație. În cazul vibrațiilor care perturbă simetria moleculei poate apărea un moment de dipol diferit de zero și atunci tranzițiile de vibrație în absorbție sau emisie devin posibile. Drept exemplu poate servi molecula  $CO_2$ , care, ca și molecula  $H_2$ , nu are un moment de dipol din cauza existenței unui centru de simetrie. Spre deosebire de ultima, alături de vibrația care nu perturbă simetria moleculei (fig. 17.6 b, vibrația simetrică), pentru  $CO_2$  sînt posibile vibrații care nu satisfac această condiție (fig. 17.6 c, d, vibrația antisimetrică și vibrația de deformare) și care dau naștere unui moment de dipol diferit de zero. De aceea molecula  $CO_2$  prezintă un spectru infraroșu în absorbție și emisie. În general, toate moleculele poliatomice pot avea spectre de vibrație în absorbție și emisie chiar în cazul unui moment de dipol nul, datorită apariției unui moment de dipol în timpul vibrațiilor care perturbă simetria moleculei; asemenea vibrații sînt posibile pentru toate moleculele poliatomice care se bucură de simetrie (vezi § 20.1 și cap. 22).

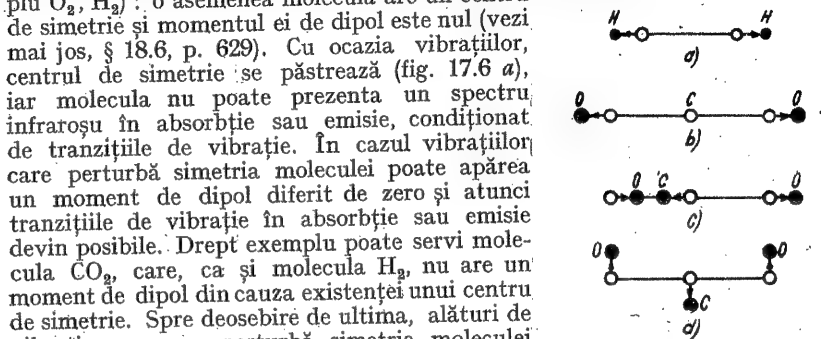


Fig. 17.6. — Oscilațiile liniare care au un centru de simetrie: a — oscilațiile moleculei  $H_2$ ; b — oscilația simetrică a moleculei  $CO_2$ ; c — oscilația antisimetrică a moleculei  $CO_2$ ; d — oscilația de deformare a moleculei  $CO_2$ .

În felul acesta, moleculele biatomice cu  $P = 0$  nu au spectre de vibrație în absorbție și emisie, iar moleculele poliatomice cu  $P = 0$  au asemenea spectre ca urmare a posibilității de realizare a unor vibrații care perturbă simetria moleculei.

În cazul rotației moleculelor al căror moment de dipol este nul, acesta nu variază și rămîne nul (în (17.86),  $P_\xi = P_\eta = P_\zeta = 0$ ). De aceea toate moleculele cu  $P = 0$  nu au spectre de rotație pură în absorbție și emisie atât în domeniul infraroșu, cât și în domeniul microundelor.

Am analizat radiația de dipol a moleculelor pornind de la reprezentări intuitive. Această problemă poate fi însă tratată mai riguros pe baza teoriei mecanicii cuantice, expusă în paragraful precedent.

Probabilitățile tranzițiilor de dipol se determină în conformitate cu formulele (4.45) pentru emisia spontană, (4.46) pentru absorbție și (4.47) pentru emisia forțată prin pătratul modulului elementului de matrice al momentului de dipol (prin momentul de dipol al tranziției),  $|P_{ik}|^2$ , care poate fi scris sub forma (vezi (4.51))

$$|P_{ik}|^2 = |(P_\xi)_{ik}|^2 + |(P_\eta)_{ik}|^2 + |(P_\zeta)_{ik}|^2 = \sum_{\lambda} |(P_{\lambda})_{ik}|^2, \quad (17.89)$$

unde  $P_{\xi}$ ,  $P_{\eta}$ ,  $P_{\zeta}$  sînt componentele momentului de dipol într-un sistem fix de coordonate  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$ . Pentru molecule, în conformitate cu (17.66), aceste elemente de matrice sînt de forma

$$(P_{\lambda})_{n'v'j', n''v''j''} = \int \psi_{i'}^* P_{\lambda} \psi_{i''} d\mathbf{x} d\mathbf{p} d\mathbf{\vartheta} = \int \psi_{e1}^*(x, \rho) \psi_{vibr}^*(\rho) \psi_{rot}^*(\vartheta) P_{\lambda} \psi_{e1}(x, \rho) \psi_{vibr}(\rho) \psi_{rot}(\vartheta) dx d\rho d\vartheta. \quad (17.90)$$

Aici integrarea se face în raport cu coordonatele electronice  $x$ , coordonatele de vibrație  $\rho$  și coordonatele de rotație  $\vartheta$ .  $n'v'j'$  și  $n''v''j''$  reprezintă ansamblul numerelor cuantice care caracterizează nivelele ce se combină, superior și inferior (notate, respectiv, cu prim și secund); pentru simplificare, la scrierea funcțiilor de undă  $\psi_{e1}$ ,  $\psi_{vibr}$ ,  $\psi_{rot}$  s-au omis indicii respectivi  $n$ ,  $v$  și  $j$  \*. Trebuie menționat că în general funcțiile de undă  $\psi_{vibr}(\rho)$  sînt diferite pentru stări electronice diferite, iar funcțiile de undă  $\psi_{rot}(\vartheta)$  sînt diferite pentru stări de vibrație diferite, cu alte cuvinte chiar în cazul acelorași numere cuantice  $\psi_{vibr}(\rho) \neq \psi_{vibr}'(\rho)$  ( $v' = v''$ , însă  $n' \neq n''$ ) și  $\psi_{rot}(\vartheta) \neq \psi_{rot}'(\vartheta)$  ( $j' = j''$ , însă  $v' \neq v''$ ).

Ca și în § 17.5, în care am presupus caracterul lent al mișcării de vibrație în comparație cu cea electronică și al mișcării de rotație în comparație cu cea de vibrație, și aici vom integra mai întâi în raport cu coordonatele electronice, apoi în raport cu cele de vibrație și, în sfîrșit, cu cele de rotație. Menționăm că integrarea în raport cu coordonatele electronice și de vibrație se referă la un sistem de coordonate mobil; ca urmare, componentele  $P_{\lambda}$  ale momentului de dipol din sistemul fix trebuie exprimate prin componentele  $P_{\alpha}$  din sistemul mobil ( $\lambda = \xi, \eta, \zeta$ ;  $\alpha = x, y, z$ ). Scriind (17.87) (sau (17.88) cu  $P = P_{\alpha}$ ) sub forma

$$P_{\lambda} = \sum_{\alpha} C_{\lambda\alpha}(\vartheta) P_{\alpha}(x, \rho), \quad (17.91)$$

unde  $P_{\alpha}(x, \rho)$  sînt funcții de coordonatele electronice  $x$  și coordonatele de vibrație  $\rho$ , iar  $C_{\lambda\alpha}(\vartheta)$  funcții de coordonatele de rotație  $\vartheta$ , obținem

$$(P_{\lambda})_{n'v'j', n''v''j''} = \int \psi_{rot}^*(\vartheta) \psi_{rot}'(\vartheta) \left[ \sum_{\alpha} C_{\lambda\alpha}(\vartheta) (P_{\alpha})_{n'v', n''v''} \right] d\vartheta, \quad (17.92)$$

unde

$$(P_{\alpha})_{n'v', n''v''} = \int \psi_{e1}^*(x, \rho) \psi_{vibr}^*(\rho) P_{\alpha}(x, \rho) \psi_{e1}(x, \rho) \psi_{vibr}(\rho) dx d\rho \quad (17.93)$$

este elementul de matrice al componentei momentului de dipol în sistemul mobil, luat în raport cu funcțiile de undă electronice și de vibrație.

Elementul de matrice al vectorului momentului de dipol  $\mathbf{P}(x, \rho)$  cu componentele  $P_{\alpha}(x, \rho)$  este

$$\mathbf{P}_{n'v', n''v''} = \int \psi_{e1}^*(x, \rho) \psi_{vibr}^*(\rho) \mathbf{P}(x, \rho) \psi_{e1}(x, \rho) \psi_{vibr}(\rho) dx d\rho, \quad (17.94)$$

și el poate fi scris, efectuînd mai întâi integrarea în raport cu coordonatele electronice, sub forma

$$\mathbf{P}_{n'v', n''v''} = \int \psi_{vibr}^*(\rho) \mathbf{P}_{n'v''}(\rho) \psi_{vibr}(\rho) d\rho, \quad (17.95)$$

unde

$$\mathbf{P}_{n'v''}(\rho) = \int \psi_{e1}^*(x, \rho) \mathbf{P}(x, \rho) \psi_{e1}(x, \rho) dx \quad (17.96)$$

\* Aceste nivele pot fi degenerate; atunci în  $n'v'j'$  se includ numerele cuantice pentru stările degenerate între ele, de exemplu prin  $j$  se pot înțelege numerele cuantice  $j, m_j$ .

este elementul de matrice al momentului de dipol, luat în raport cu funcțiile de undă electronice. El este o funcție de coordonatele de vibrație  $\rho$ . Vectorii  $\mathbf{P}_{n'v''}(\rho)$  și  $\mathbf{P}_{n''v'}(\rho)$  sînt orientați într-un anumit mod față de sistemul mobil. Vectorul  $\mathbf{P}_{n'v''}(\rho)$  depinde de configurația momentană a nucleelor, iar vectorul  $\mathbf{P}_{n''v'}(\rho)$  este un vector constant, legat de sistemul mobil.

Să analizăm acum pe rînd tranzițiile electronice (electronice de vibrație-rotatie), de vibrație (de vibrație-rotatie) și de rotație (de rotație pură).

Pentru o tranziție electronică ( $E_{e1} - E_{e1}' \neq 0$ ,  $\psi_{e1}(x, \rho) \neq \psi_{e1}'(x, \rho)$ ), elementul de matrice (17.96), ținînd seama de (4.33), poate fi scris sub forma

$$\mathbf{P}_{n'v''}(\rho) = \int \psi_{e1}^*(x, \rho) [\mathbf{P}^{el}(x) + \mathbf{P}^{nucl}(\rho)] \psi_{e1}'(x, \rho) dx, \quad (17.97)$$

unde  $\mathbf{P}^{el}(x)$  este momentul de dipol al electronilor, iar  $\mathbf{P}^{nucl}(\rho)$  momentul de dipol al nucleelor. În virtutea ortogonalității funcțiilor de undă electronice, termenul care conține pe  $\mathbf{P}^{nucl}(\rho)$  se anulează și obținem astfel

$$\mathbf{P}_{n'v''}(\rho) = \int \psi_{e1}^*(x, \rho) \mathbf{P}^{el}(x) \psi_{e1}'(x, \rho) dx. \quad (17.98)$$

Prin acest moment de dipol al tranziției pur electronice se exprimă, în conformitate cu (17.95), momentul de dipol al tranziției electronice de vibrație, care determină probabilitatea tranziției electronice de vibrație corespunzătoare și care reprezintă un vector orientat într-un anumit mod față de moleculă. În conformitate cu reprezentările intuitive avem un oscilator solidar legat de moleculă (vezi § 4.3, p. 110). Pentru tranziția electronică de vibrație dată, în conformitate cu (17.92), sînt posibile diverse tranziții de rotație pentru care  $(P_{\lambda})_{n'v', n''v''} \neq 0$ .

Dacă în (17.98) neglijăm dependența lui  $\mathbf{P}_{n'v''}$  de  $\rho$  și considerăm că primul este constant (ceea ce, bineînțeles, este o aproximare rezonabilă cînd amplitudinile vibrațiilor nu sînt prea mari și de aceea valorile lui  $\mathbf{P}_{n'v''}(\rho)$  diferă puțin de valorile corespunzătoare configurației de echilibru), atunci momentul de dipol al tranziției electronice de vibrație (17.95) este

$$\mathbf{P}_{n'v', n''v''} = \mathbf{P}_{n'v''} \int \psi_{vibr}^*(\rho) \psi_{vibr}(\rho) d\rho, \quad (17.99)$$

adică este egal pur și simplu cu produsul dintre momentul de dipol  $\mathbf{P}_{n'v''}$  al tranziției electronice și integrala de suprapunere

$$I_{v'v''} = \int \psi_{vibr}^*(\rho) \psi_{vibr}(\rho) d\rho \quad (17.100)$$

a funcțiilor de vibrație corespunzătoare stărilor electronice ce se combină. Valoarea acestei integrale determină probabilitățile relative ale diverselor tranziții de vibrație pentru o tranziție electronică dată. Este esențial că funcțiile de vibrație  $\psi_{v'} = \psi_{vibr}(\rho)$  și  $\psi_{v''} = \psi_{vibr}'(\rho)$  se referă la stări electronice diferite; pentru funcții de vibrație ce se referă la aceeași stare electronică, integrala de suprapunere (17.100) s-ar fi anulat din cauza ortogonalității lor. Analiza proprietăților integralei de suprapunere este esențială pentru tratarea problemei privind intensitățile relative ale bandelor de vibrație din spectrele electronice (vezi cap. 25, p. 903, și cap. 27, p. 993).

Dacă starea electronică nu se modifică, cu alte cuvinte pentru tranzițiile de vibrație-rotatie și pentru cele de rotație pură, medierea momentului de dipol  $\mathbf{P}(x, \rho)$  în raport cu funcția electronică  $\psi_{e1}(x, \rho)$ , în conformitate cu (17.96), dă

$$\bar{\mathbf{P}} = \mathbf{P}_{nn}(\rho) = \int |\psi_{e1}(x, \rho)|^2 \mathbf{P}(x, \rho) dx. \quad (17.101)$$

Acesta este momentul de dipol al moleculei în starea electronică dată exprimat ca o funcție de coordonatele de vibrație  $\rho$ .

Pentru tranziția de vibrație ( $E'_{\text{vibr}} - E''_{\text{vibr}} \neq 0$ ,  $\psi'_{\text{vibr}}(\rho) \neq \psi''_{\text{vibr}}(\rho)$ ), momentul de dipol al acestei tranziții (17.95) este

$$(\bar{\mathbf{P}})_{v'v''} = \mathbf{P}_{vv''} = \int \psi'_{\text{vibr}}(\rho) \psi''_{\text{vibr}}(\rho) \mathbf{P}_{nn}(\rho) d\rho. \quad (17.102)$$

În acest caz este esențială dependența momentului de dipol  $\mathbf{P}_{nn}(\rho)$  al stării electronice de coordonatele de vibrație, dependență pe care am neglijat-o cu ocazia trecerii de la (17.95) la (17.99). Pentru  $\mathbf{P}_{nn} = \text{const}$ , integrala (17.102), ca urmare a ortogonalității funcțiilor de vibrație ale aceleiași stări electronice, se anulează. Dacă se ține însă seama de dependența lui  $\mathbf{P}_{nn}(\rho)$  de  $\rho$ , această integrală este diferită de zero și tranzițiile de vibrație devin posibile. În conformitate cu (17.92), pentru tranziția de vibrație dată sînt posibile și tranziții de rotație pentru care  $(P_{\lambda})_{ik} = (P_{\lambda})_{nv'v'',nv''v'} = 0$ . Dependența lui  $\mathbf{P}_{nn}(\rho)$  de  $\rho$  va fi analizată mai în amănunt în capitolele 20 și 23 (vezi p. 691 și p. 808). Pentru molecule cu o configurație de echilibru care prezintă o simetrie destul de înaltă, momentul de dipol  $\mathbf{P}_{nn}(\rho)$  se anulează. El rămîne nul și pentru orice configurație cu aceeași simetrie. Dacă vibrațiile nu perturbă simetria (dacă  $\psi'_{\text{vibr}}(\rho)$  și  $\psi''_{\text{vibr}}(\rho)$  se bucură de simetria necesară), integrala (17.102) se anulează și tranzițiile de vibrație sînt interzise. În particular, pentru molecule biatomice formate din doi atomi identici,  $\mathbf{P}_{nn}(\rho) = 0$  nu se schimbă pentru oricare distanță dintre nuclee ca urmare a existenței unui centru de simetrie (în (17.101)  $|\psi_{01}(x, \rho)|^2$  nu se schimbă cu ocazia inversiunii, iar  $\mathbf{P}(x, \rho)$  își schimbă semnul, vezi (17.83)), integrala (17.102) este nulă și asemenea molecule nu pot avea spectre de vibrație în absorbție și emisie. Am demonstrat afirmația făcută mai înainte pe baza reprezentărilor intuitive (vezi p. 582).

Pentru o tranziție de rotație pură, elementul de matrice (17.102)  $(\bar{\mathbf{P}})_{v'v''} = \mathbf{P}_{vv''}$  se reduce la valoarea medie a momentului  $\mathbf{P}_{nn}(\rho)$  în starea de vibrație dată  $v$ , adică obținem un moment de dipol mediat atît în raport cu funcțiile de undă electronice, cît și în raport cu cele de vibrație. Avem

$$\begin{aligned} \bar{\mathbf{P}} = \mathbf{P}_{vv, vv} &= \int |\psi_{\text{vibr}}(\rho)|^2 \bar{\mathbf{P}} d\rho = \int |\psi_{\text{vibr}}(\rho)|^2 \mathbf{P}_{nn}(\rho) d\rho = \\ &= \int |\psi_{\text{vibr}}(\rho)|^2 \left\{ \int |\psi_{01}(x, \rho)|^2 \mathbf{P}(x, \rho) dx \right\} d\rho. \end{aligned} \quad (17.103)$$

În particular, pentru starea fundamentală electronică de vibrație a moleculei obținem o anumită valoare medie a momentului de dipol  $\mathbf{P}_{00,00}$ , care reprezintă momentul de dipol permanent care condiționează comportarea moleculei ca un dipol în cîmp electric. Valoarea (17.103) a momentului de dipol în starea electronică de vibrație dată determină, în conformitate cu (17.92), tranzițiile de rotație pură posibile. Pentru  $\mathbf{P}_{vv, vv} \neq 0$  sînt posibile acele tranziții pentru care  $(P_{\lambda})_{ik} = (P_{\lambda})_{nv'v'',nv''v'} \neq 0$ . Dacă pentru moleculă, în virtutea simetriei ei, momentul de dipol (17.103) se anulează, atunci pentru toate tranzițiile de rotație pură, în afara de  $(P_{\lambda})_{vv, vv}$ ,  $(P_{\lambda})_{nv, nv}$  și  $(P_{\lambda})_{nv, nv}$  sînt nule și  $(P_{\lambda})_{nv'v'',nv''v'}$ ,  $(P_{\lambda})_{nv'v'',nv''v'}$  și  $(P_{\lambda})_{nv'v'',nv''v'}$ ; prin urmare, o asemenea moleculă nu poate avea un spectru de absorbție sau de emisie de rotație pură, în acord cu considerentele intuitive (vezi p. 583).

În cazul moleculelor, în afara radiației de dipol, sînt posibile radiațiile magnetice de dipol și cea de cvadripol. Tranzițiile respective sînt mult mai puțin probabile decît tranzițiile de dipol; luarea lor în considerare poate fi realizată cu ocazia studiului spectrelor electronice ale moleculelor aflate în condiții care favorizează observarea tranzițiilor interzise pentru radiația de dipol, însă posibile în cazul radiației de cvadripol și al radiației magnetice.

Pentru molecule sînt valabile regulile de selecție pentru numerele cuantice care determină valorile momentului cinetic și ale proiecției acestuia (vezi § 4.8, p. 136). Aceste reguli de selecție sînt deosebit de importante la ana-

liza tranzițiilor de rotație, atît în cazul celor de rotație pură, cît și în cazul spectrelor de vibrație-rotatie și al celor electronice de vibrație-rotatie.

Pentru tranzițiile de vibrație și electronice sînt foarte importante regulile de selecție determinate de simetria configurației de echilibru a moleculei. Aceste reguli de selecție, în cazurile cele mai simple (centru de simetrie, plan de simetrie, axă de simetrie de ordinul doi), au fost analizate în § 4.7. Regulile de selecție pentru cazurile mai complicate vor fi analizate în amănunt în cele ce urmează (vezi cap. 23, p. 809 și cap. 27, p. 985).

La deducerea regulilor de selecție pentru radiația de dipol este necesar să se studieze proprietățile elementelor de matrice corespunzătoare (17.98) pentru tranzițiile electronice, (17.102) pentru tranzițiile de vibrație și (17.92) pentru tranzițiile de rotație. Pentru tranzițiile electronice și cele de vibrație se consideră valorile momentului de dipol al tranziției dintr-o moleculă legată de un sistem mobil  $x, y, z$ ; pentru diversele componente  $P_x, P_y, P_z$  ale vectorului momentului de dipol se pot obține reguli de selecție diferite. De obicei se determină regulile de selecție pentru fiecare componentă în parte sau pentru combinațiile lor liniare. Pentru radiația magnetică și cea de cvadripol, regulile de selecție se obțin din analiza proprietăților elementelor de matrice ale elementelor componentelor vectorului axial al momentului magnetic și ale tensorului momentului de cvadripol.

Nu ne vom opri aici în amănunt asupra problemelor privind intensitățile din spectrele moleculare legate de dependența intensităților de populațiile nivelelor. Vom menționa numai că pentru spectroscopia moleculară luarea în considerare a populației nivelelor de vibrație și de rotație joacă un rol important, deoarece distanțele dintre aceste nivele, mai ales dintre cele de rotație, sînt mici și, pe lîngă cazul  $\Delta E \gg kT$ , sînt foarte importante și cazurile  $\Delta E \sim kT$  și  $\Delta E \ll kT$  (vezi § 5.2). În aceste cazuri este esențială și luarea în considerare a emisie forțate.

## § 17.7. CARACTERISTICILE TRANZIȚIILOR ȘI INTENSITĂȚILE ÎN CAZUL SPECTRELOR RAMAN

Tranzițiile de vibrație (de vibrație-rotatie) și de rotație (de rotație pură) observate cu ocazia studierii spectrelor Raman respective sînt legate de variațiile polarizabilității moleculelor. Polarizabilitatea moleculei determină capacitatea ei de a se polariza, de a căpăta sub acțiunea cîmpului electric un moment electric de dipol indus, și este o caracteristică importantă a moleculei. În cazul efectului Raman, acest moment indus este creat sub acțiunea luminii incidente: din punct de vedere clasic, creat ca urmare a acțiunii cîmpului electric alternativ al undei electromagnetice incidente.

Să analizăm mai în amănunt acțiunea asupra sistemului atomic a cîmpului electric alternativ

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 \cos 2\pi \nu_0 t, \quad (17.104)$$

avînd o amplitudine  $\mathcal{E}_0$  care variază cu frecvența  $\nu_0$ . În cazul cel mai simplu, al atomilor și moleculelor cu o simetrie înaltă (cu o simetrie cubică, vezi mai

jos § 18.6, p. 631), momentul de dipol indus  $\mathbf{P}$  coincide ca direcție cu direcția câmpului  $\mathcal{E}$  și este proporțional cu acesta în mărime:

$$\mathbf{P} = \alpha \mathcal{E}, \quad (17.105)$$

unde  $\alpha$  este polarizabilitatea sistemului atomic, care, în cazul de față, nu depinde de direcția vectorului  $\mathcal{E}$ .

Dacă polarizabilitatea este constantă,  $\alpha = \alpha_0$ , unde  $\alpha_0$  nu depinde de timp, atunci, în conformitate cu (17.105) și (17.104), obținem

$$\mathbf{P} = \alpha_0 \mathcal{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t. \quad (17.106)$$

În felul acesta, momentul de dipol indus variază periodic cu frecvența în analogie cu câmpul electric alternativ al unei luminoase incidente. Avem un dipol care efectuează oscilații armonice și, în conformitate cu formula (4.29) pentru radiația dipolului, energia emisă în toate direcțiile în unitatea de timp este

$$W_{\nu_0} = \frac{2}{3c^3} \left| \frac{d^2 \mathbf{P}}{dt^2} \right|^2 = \frac{32\pi^4 \nu_0^4}{3c^3} |\alpha_0|^2 \mathcal{E}_0^2 \cos^2 2\pi\nu_0 t. \quad (17.107)$$

Obținem o împrăștiere a luminii cu frecvență și fază neschimbată: împrăștiere coerentă (vezi p. 29). Mediarea energiei  $W_{\nu_0}$  în raport cu timpul  $t$  (vezi (4.30))

$$\bar{W}_{\nu_0} = \frac{32\pi^4 \nu_0^4}{3c^3} |\alpha_0|^2 \mathcal{E}_0^2 \overline{\cos^2 2\pi\nu_0 t} = \frac{16\pi^4 \nu_0^4}{3c^3} |\alpha_0|^2 \mathcal{E}_0^2. \quad (17.108)$$

Această formulă determină intensitatea de împrăștiere a unei particule izolate, care în felul acesta este proporțională cu pătratul amplitudinii luminii incidente, cu puterea a patra a frecvenței și cu pătratul polarizabilității.

Deoarece pentru o undă electromagnetică densitatea de energie radiantă  $\rho(\nu)$  de frecvență  $\nu$  este

$$\rho(\nu) = \frac{\mathcal{E}_0^2}{8\pi}, \quad (17.109)$$

atunci

$$\bar{W}_{\nu_0} = \frac{128\pi^5 \nu_0^4}{3c^3} |\alpha_0|^2 \rho(\nu_0). \quad (17.110)$$

Numărul fotonilor împrăștiați în unitatea de timp de către un atom sau moleculă este

$$Z(\text{dif}) = \frac{\bar{W}_{\nu_0}}{h\nu_0} = \frac{128\pi^5 \nu_0^3}{3hc^3} |\alpha_0|^2 \rho(\nu_0). \quad (17.111)$$

și se poate introduce noțiunea de *probabilitate de împrăștiere* ca fiind numărul fotonilor împrăștiați de o singură particulă în unitatea de timp (vezi definiția probabilităților de absorbție  $B_{ki}$  în conformitate cu (4.4)). Probabilitatea de împrăștiere este  $C\rho(\nu_0)$ , unde

$$C = \frac{1}{\rho(\nu_0)} \frac{\bar{W}_{\nu_0}}{h\nu_0} = \frac{128\pi^5 \nu_0^3}{3hc^3} |\alpha_0|^2 \quad (17.112)$$

și este proporțională cu cubul frecvenței și pătratul polarizabilității. Coeficientul  $C$  este analog coeficienților lui Einstein  $A$  și  $B$  și reprezintă probabilitatea de împrăștiere calculată pentru unitatea de densitate de radiație de frecvență  $\nu_0$ . Trebuie însă avut în vedere că în cazul împrăștierii Rayleigh nu se poate determina numărul cuantelor împrăștiate de  $N$  particule în unitatea de timp cu formula  $Z = C\rho(\nu_0)N$ , analogă cu (4.3), deoarece această împrăștiere este coerentă. În cazul unei distribuții perfect uniforme a particulelor, împrăștierea nu are loc din cauza interferenței luminii împrăștiate de către particule izolate. Împrăștierea Rayleigh se produce numai ca urmare a perturbării distribuției uniforme a particulelor în volumul substanței care cauzează împrăștierea, iar în cazul unui gaz pe seama fluctuațiilor de densitate. În particular, prin fluctuațiile de densitate se explică împrăștierea luminii solare în aer; lumina cu lungimea de undă mai mică, în conformitate cu (17.108), este împrăștiată mai intens, fapt care determină compoziția spectrală a luminii împrăștiate de atmosferă și care conduce la culoarea albastră a cerului.

Mai complicat se prezintă lucrurile dacă polarizabilitatea particulelor împrăștiate nu este constantă. Un asemenea caz are loc pentru o moleculă în vibrație: din punct de vedere clasic, cu ocazia vibrațiilor moleculei polarizabilitatea ei variază periodic cu frecvența de vibrație  $\nu^*$ .

Fie

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_v \cos 2\pi\nu t, \quad (17.113)$$

unde, în afară de termenul constant  $\alpha_0$ , polarizabilitatea conține și un termen care variază periodic cu frecvența  $\nu^*$ . Atunci în loc de (17.106) vom obține, în conformitate cu (17.105) și (17.104),

$$\mathbf{P} = \alpha_0 \mathcal{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \alpha_v \mathcal{E}_0 \cos 2\pi\nu t \cos 2\pi\nu_0 t. \quad (17.114)$$

Cel de-al doilea termen corespunde vibrației cu frecvența  $\nu_0$ , a cărei amplitudine variază cu frecvența  $\nu$  (modulația de amplitudine). Se presupune că  $\nu < \nu_0$ ; pentru cazurile de vibrație ce ne interesează ale momentului de dipol sub acțiunea luminii vizibile de frecvență  $\nu_0$  modulate de vibrațiile moleculelor ce se fac cu frecvența  $\nu$ , totdeauna.

$$\nu \ll \nu_0, \quad (17.115)$$

deoarece frecvențele vibrațiilor moleculelor corespund domeniului infraroșu al spectrului. Scriind produsul  $\cos 2\pi\nu t \cos 2\pi\nu_0 t$  sub forma de sumă,  $\frac{1}{2} \cos 2\pi(\nu_0 - \nu)t + \frac{1}{2} \cos 2\pi(\nu_0 + \nu)t$ , găsim

$$\mathbf{P} = \alpha_0 \mathcal{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \frac{1}{2} \alpha_v \mathcal{E}_0 \cos 2\pi(\nu_0 - \nu)t + \frac{1}{2} \alpha_v \mathcal{E}_0 \cos 2\pi(\nu_0 + \nu)t, \quad (17.116)$$

\* Pentru o moleculă în rotație a cărei polarizabilitate  $\alpha$  nu depinde de orientarea moleculei față de direcția câmpului electric, rotația nu poate conduce la o modificare a polarizabilității.

\*\* Expresia (17.113) corespunde cazului unei molecule cu simetrie înaltă, care vibrează cu o frecvență  $\nu_0$ , așa fel încât simetria ei nu se perturbă (cazul oscilațiilor total simetrice, vezi § 20.1, p. 683). Pentru alte cazuri, polarizabilitatea din (17.105) nu poate fi considerată ca fiind independentă de direcția vectorului  $\mathbf{E}$  față de moleculă; vezi mai departe, p. 592.

adică momentul de dipol indus, în afară de termenul  $\mathbf{P}_{v_0}$  care variază cu frecvența  $v_0$  și condiționează împrăștierea coerentă, conține și termeni  $\mathbf{P}_{v_0-v}$  și  $\mathbf{P}_{v_0+v}$  care variază cu frecvențele  $v_0 - v$  și  $v_0 + v$ . Acești termeni condiționează împrăștierea *necoerentă* cu frecvența  $v' = v_0 - v < v_0$  (linia Stokes cu deplasarea  $v = v_0 - v'$ , unde  $v_0 > v'$ , vezi p. 29) și cu frecvența  $v'' = v_0 - v'$  (linia anti-Stokes cu deplasarea  $-v = v_0 - v''$ , unde  $v_0 < v''$ ).

Intensitatea luminii împrăștiată de o moleculă izolată se obține analog cu (17.108):

$$\overline{W}_{v_0-v} = \frac{4\pi^4 (v_0 - v)^4}{3c^3} |\alpha_v|^2 \mathcal{E}_0^2, \quad (17.117)$$

pentru frecvența  $v' = v_0 - v$ , și

$$\overline{W}_{v_0+v} = \frac{4\pi^4 (v_0 + v)^4}{3c^3} |\alpha_v|^2 \mathcal{E}_0^2, \quad (17.118)$$

pentru frecvența  $v'' = v_0 + v$ , adică în ambele cazuri este proporțională cu pătratul amplitudinii luminii incidente, cu puterea a patra a frecvenței luminii împrăștiată și cu pătratul amplitudinii cu care variază polarizabilitatea.

Expresiile (17.117) și (17.118) se obțin prin substituirea relației (17.116) în (4.29) și prin mediere. În afară de termenii care conțin pătratele  $|\ddot{\mathbf{P}}_{v_0}|^2$ ,  $|\ddot{\mathbf{P}}_{v_0-v}|^2$  și  $|\ddot{\mathbf{P}}_{v_0+v}|^2$  (ceea ce dă (17.108), (17.117) și, respectiv, (17.118), se obțin termeni care conțin produsele  $\ddot{\mathbf{P}}_v \ddot{\mathbf{P}}_{v_0-v}$ ,  $\ddot{\mathbf{P}}_v \ddot{\mathbf{P}}_{v_0+v}$  și  $\ddot{\mathbf{P}}_{v_0-v} \ddot{\mathbf{P}}_{v_0+v}$ , care prin mediere se anulează (deoarece  $\cos 2\pi\nu_0 t \cos 2\pi(v_0 - v)t = 0$  ș.a.m.d.).

Din punct de vedere cuantic, împrăștierea prin efect Raman cu frecvența  $v_0 - v$  corespunde tranziției moleculei de pe nivelul  $E_k$  pe nivelul  $E_i$ , iar împrăștierea prin efect Raman cu frecvența  $v_0 + v$  de pe nivelul  $E_i$  pe nivelul  $E_k$ , unde

$$h\nu = h\nu_{ik} = E_i - E_k \quad (E_i > E_k). \quad (17.119)$$

Trecerea de la formulele clasice la formulele cuantice se face, ca și pentru emisia spontană (vezi § 4.3 și § 4.4, de exemplu trecerea de la (4.34) la (4.35)), prin înlocuirea amplitudinii clasice în starea dată a moleculei printr-o mărime analogă, corespunzătoare tranziției cuantice. Înlocuind în (17.117) și (17.118) amplitudinile clasice ale polarizabilității  $\alpha_v$  prin mărimile  $2\alpha_{ki}$  și  $2\alpha_{ik}$ , unde  $\alpha_{ki}$  și  $\alpha_{ik}$  sînt polarizabilitățile tranziției, obținem

$$\overline{W}_{v_0-v} = \frac{16\pi^4 (v_0 - v)^4}{3c^3} |\alpha_{ki}|^2 \mathcal{E}_0^2, \quad \overline{W}_{v_0+v} = \frac{16\pi^4 (v_0 + v)^4}{3c^3} |\alpha_{ik}|^2 \mathcal{E}_0^2. \quad (17.120)$$

Polarizabilitățile tranziției  $\alpha_{ki}$  și  $\alpha_{ik}$  determină intensitățile liniilor Raman, tot astfel după cum momentele tranziției ( $\mathbf{P}_{ki}$  și  $\mathbf{P}_{ik}$  în cazul tranzițiilor de dipol) determină intensitățile liniilor de absorbție și emisie. Formula (17.120) este valabilă pentru stările nedegenerate și, după cum se

poate arăta,  $|\alpha_{ki}|^2 = |\alpha_{ik}|^2$ . Analog cu (4.45) – (4.47) se poate trece cu ușurință la cazul general al stărilor degenerate; în acest caz,  $(|\alpha_{ke,ie}|^2 = |\alpha_{ie,ke}|^2)$ :

$$\left. \begin{aligned} \overline{W}_{v_0-v} &= \frac{16\pi^4 (v_0 - v)^4}{3c^3} \mathcal{E}_0^2 \cdot \frac{1}{g_k} \sum_{\delta k} |\alpha_{i\delta, k\delta}|^2, \\ \overline{W}_{v_0+v} &= \frac{16\pi^4 (v_0 + v)^4}{3c^3} \mathcal{E}_0^2 \cdot \frac{1}{g_i} \sum_{\delta i} |\alpha_{i\delta, k\delta}|^2, \end{aligned} \right\} \quad (17.121)$$

unde mărimea  $\sum_{\delta k} |\alpha_{i\delta, k\delta}|^2$  este analogă mărimii  $S_{ik}$  (vezi (4.44)).

Introducînd densitatea de energie  $\rho(v)$  a radiației incidente, obținem, în conformitate cu (17.109),

$$\left. \begin{aligned} \overline{W}_{v_0-v} &= \frac{128\pi^5 (v_0 - v)^4}{3c^3} \cdot \frac{1}{g_k} \sum_{\delta k} |\alpha_{i\delta, k\delta}|^2 \rho(v_0), \\ \overline{W}_{v_0+v} &= \frac{128\pi^5 (v_0 + v)^4}{3c^3} \cdot \frac{1}{g_i} \sum_{\delta i} |\alpha_{i\delta, k\delta}|^2 \rho(v_0). \end{aligned} \right\} \quad (17.122)$$

Numărul fotonilor împrăștiati de moleculă în unitatea de timp, adică probabilitățile împrăștierii prin efect Raman, sînt

$$\left. \begin{aligned} \frac{\overline{W}_{v_0-v}}{h(v_0 - v)} &= \frac{128\pi^5 (v_0 - v)^3}{3hc^3} \cdot \frac{1}{g_k} \sum_{\delta k} |\alpha_{i\delta, k\delta}|^2 \rho(v_0) = C_{ki}^{(v_0)} \rho(v_0), \\ \frac{\overline{W}_{v_0+v}}{h(v_0 + v)} &= \frac{128\pi^5 (v_0 + v)^3}{3hc^3} \cdot \frac{1}{g_i} \sum_{\delta i} |\alpha_{i\delta, k\delta}|^2 \rho(v_0) = C_{ik}^{(v_0)} \rho(v_0). \end{aligned} \right\} \quad (17.123)$$

Aici s-au introdus coeficienții

$$C_{ki}^{(v_0)} = \frac{128\pi^5 (v_0 - v)^3}{3hc^3} \cdot \frac{1}{g_k} \sum_{\delta k} |\alpha_{i\delta, k\delta}|^2; \quad C_{ik}^{(v_0)} = \frac{128\pi^5 (v_0 + v)^3}{3hc^3} \cdot \frac{1}{g_i} \sum_{\delta i} |\alpha_{i\delta, k\delta}|^2, \quad (17.124)$$

care dau probabilitățile împrăștierii prin efect Raman calculate pe unitatea de densitate de energie radiantă.

Probabilitățile de împrăștiere se găsesc în raportul

$$\frac{C_{ik}^{(v_0)}}{C_{ki}^{(v_0)}} = \frac{(v_0 + v)^3}{(v_0 - v)^3} \cdot \frac{g_k}{g_i} \text{ sau } \frac{g_i C_{ik}^{(v_0)}}{(v_0 + v)^3} = \frac{g_k C_{ki}^{(v_0)}}{(v_0 - v)^3}. \quad (17.125)$$

În virtutea incoerenței împrăștierii prin efect Raman, numărul fotonilor împrăștiati în unitatea de volum în unitatea de timp de către  $n$  particule este proporțional cu acest număr de particule și avem

$$Z_{ki}^{(imp)} = n_k C_{ki}^{(v_0)} \rho(v_0); \quad Z_{ik}^{(imp)} = n_i C_{ik}^{(v_0)} \rho(v_0), \quad (17.126)$$

unde  $n_k$  și  $n_i$  sînt populațiile nivelelor  $E_k$  și  $E_i$  ale moleculei. Mărimile

$$U_{ki}^{(imp)} = h(v_0 - v_{ik}) C_{ki}^{(v_0)} \rho(v_0) n_k \text{ și } U_{ik}^{(imp)} = h(v_0 + v_{ik}) C_{ik}^{(v_0)} \rho(v_0) n_i \quad (17.127) \quad 591$$



reprezintă puterile de împrăștiere prin efect Raman, Stokes și anti-Stokes — energiile împrăștiate în unitatea de volum în unitatea de timp (vezi (5.2)). Tocmai aceste mărimi reprezintă o măsură a intensității împrăștiate prin efect Raman și determină intensitățile relative ale liniilor deplasate din spectrele Raman.

Dat fiind că în cazul echilibrului termodinamic al substanței, în conformitate cu (5.15)

$$\frac{n_i}{n_k} = \frac{g_i}{g_k} e^{-\frac{E_i - E_k}{kT}} = \frac{g_i}{g_k} e^{-\frac{h\nu_{ik}}{kT}}, \quad (17.128)$$

raportul dintre intensitățile liniilor anti-Stokes și cele ale liniilor Stokes, în conformitate cu (17.127) și (17.125), este

$$\frac{I_{\text{anti-St}}}{I_{\text{St}}} = \frac{U_{ik}^{(\text{dif})}}{U_{ki}^{(\text{dif})}} = \frac{(v_0 + \nu_{ik})}{(v_0 - \nu_{ik})} \cdot \frac{C_{ik}^{(v_0)}}{C_{ki}^{(v_0)}} \cdot \frac{g_i}{g_k} e^{-\frac{h\nu_{ik}}{kT}} = \frac{(v_0 + \nu_{ik})^4}{(v_0 - \nu_{ik})^4} e^{-\frac{h\nu_{ik}}{kT}}. \quad (17.129)$$

Cum  $\nu_{ik} \ll v_0$  (vezi (17.115)), pentru  $h\nu_{ik} \gg kT$  raportul intensităților este determinat printr-un factor exponențial și este mic, iar pentru  $h\nu_{ik} \ll kT$  acest raport este  $\frac{(v_0 + \nu_{ik})^4}{(v_0 - \nu_{ik})^4}$  și se apropie de 1.

Așa cum s-a menționat la începutul paragrafului, relația fundamentală dintre momentul de dipol indus  $\mathbf{P}$  și intensitatea cîmpului  $\mathcal{E}$  este valabilă numai în cazul cel mai simplu al atomilor și al moleculelor cu o simetrie înaltă\*. În cazul general, pentru molecule, componentele momentului de dipol  $P_x, P_y, P_z$  într-un sistem mobil sînt niște funcții liniare de componentele  $\mathcal{E}_x, \mathcal{E}_y, \mathcal{E}_z$  ale intensității cîmpului:

$$\left. \begin{aligned} P_x &= \alpha_{xx} \mathcal{E}_x + \alpha_{xy} \mathcal{E}_y + \alpha_{xz} \mathcal{E}_z, \\ P_y &= \alpha_{yx} \mathcal{E}_x + \alpha_{yy} \mathcal{E}_y + \alpha_{yz} \mathcal{E}_z, \\ P_z &= \alpha_{zx} \mathcal{E}_x + \alpha_{zy} \mathcal{E}_y + \alpha_{zz} \mathcal{E}_z. \end{aligned} \right\} \quad (17.130)$$

Ansamblul mărimilor  $\alpha_{\beta\gamma}$  ( $\beta, \gamma = x, y, z$ ) constituie *tensorul polarizabilității*, care caracterizează capacitatea moleculei de a se polariza după diverse direcții sub acțiunea cîmpului electric, orientat în moduri diferite. De exemplu,  $\alpha_{xx}$  caracterizează polarizabilitatea după direcția axei  $x$  sub acțiunea cîmpului orientat după axa  $x$ , iar  $\alpha_{xy}$  sub acțiunea unui cîmp orientat după axa  $y$ .  $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$  sînt componentele diagonale ale tensorului, iar  $\alpha_{xy}, \alpha_{yx}, \alpha_{yz}, \alpha_{zy}, \alpha_{zx}, \alpha_{xz}$  componentele nediagonale. Se poate arăta că acest tensor este simetric, adică  $\alpha_{xy} = \alpha_{yx}, \alpha_{yz} = \alpha_{zy}, \alpha_{zx} = \alpha_{xz}$ , și, prin urmare, este caracterizat prin șase componente:  $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}, \alpha_{xy}, \alpha_{yz}$  și  $\alpha_{zx}$ . Totdeauna se pot alege axe mobile legate de moleculă în așa fel încît trei componente nediagonale,  $\alpha_{xy} = \alpha_{yx}, \alpha_{yz} = \alpha_{zy}$  și  $\alpha_{zx} = \alpha_{xz}$ , să se anuleze\*\*. Atunci relațiile (17.130) capătă forma simplă

$$P_x = \alpha_x \mathcal{E}_x, \quad P_y = \alpha_y \mathcal{E}_y, \quad P_z = \alpha_z \mathcal{E}_z. \quad (17.131)$$

\* Pentru ultimele, în cazul unor oscilații care nu perturbă simetria moleculei, vezi nota de la p. 589.

\*\* Acest lucru este posibil deoarece rotația sistemului mobil față de moleculă se determină tocmai prin trei parametri independenți, care pot fi aleși după voie.

De-a lungul acestor axe — *axe principale de polarizabilitate* — molecula se polarizează în mod diferit, însă după direcția cîmpului. Dacă cîmpul este orientat după axa  $x$ , momentul indus  $\mathbf{P}$  este orientat și el după axa  $x$  și polarizabilitatea este  $\alpha_x$ , ș.a.m.d. În general însă, *polarizabilitățile principale*,  $\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z$ , sînt diferite: după direcții diferite molecula se polarizează diferit, și anume, după direcții care nu coincid cu axele principale, momentul de dipol  $\mathbf{P}$  nu coincide cu direcția cîmpului (vezi fig. 17.7,  $\mathcal{E}_x = \mathcal{E}_y$ , însă  $P_x \neq P_y$ , deoarece  $\alpha_x \neq \alpha_y$ ). Numai în cazul  $\alpha_x = \alpha_y = \alpha_z = \alpha$  polarizabilitatea nu depinde de direcție și (17.131) se reduce la (17.105). În acest caz, componentele diagonale sînt egale între ele, iar cele nediagonale sînt nule în orice sistem de coordonate rotit. În cazul  $\alpha_x = \alpha_y \neq \alpha_z$ , tensorul își păstrează forma pentru orice rotație a sistemului mobil în jurul axei  $z$ .

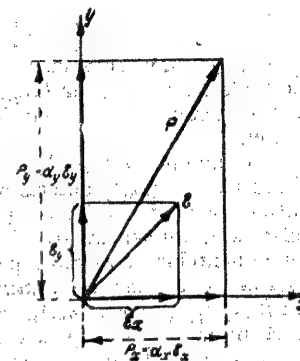


Fig. 17.7. — Orientarea diferită a vectorilor  $\mathbf{P}$  și  $\mathbf{E}$ .

Tensorul simetric poate fi reprezentat în mod intuitiv cu ajutorul unui elipsoid, în cazul de față cu ajutorul *elipsoidului polarizabilității*. Ecuația elipsoidului se obține dintr-o dată dacă energia moleculei în cîmp electric se scrie sub forma (vezi (15.5))

$$U = - \int_0^{\mathcal{E}} \mathcal{E} d\mathbf{P} = - \frac{1}{2} \sum_{\beta\gamma} \alpha_{\beta\gamma} \mathcal{E}_{\beta} \mathcal{E}_{\gamma}. \quad (17.132)$$

Ecuația

$$\sum_{\beta\gamma} \alpha_{\beta\gamma} \mathcal{E}_{\beta} \mathcal{E}_{\gamma} = -2U \quad (17.133)$$

reprezintă tocmai ecuația elipsoidului, care, redusă la axele principale, capătă forma

$$\alpha_x \mathcal{E}_x^2 + \alpha_y \mathcal{E}_y^2 + \alpha_z \mathcal{E}_z^2 = -2U \quad (17.134)$$

sau

$$\frac{\mathcal{E}_x^2}{a^2} + \frac{\mathcal{E}_y^2}{b^2} + \frac{\mathcal{E}_z^2}{c^2} = 1; \quad (17.135)$$

axele principale ale elipsoidului sînt

$$a = \sqrt{\frac{-2U}{\alpha_x}}, \quad b = \sqrt{\frac{-2U}{\alpha_y}}, \quad c = \sqrt{\frac{-2U}{\alpha_z}}. \quad (17.136)$$

În cazul  $\alpha_x = \alpha_y = \alpha_z$ , elipsoidul polarizabilității se transformă într-o sferă, iar în cazul  $\alpha_x = \alpha_y \neq \alpha_z$  într-un elipsoid de rotație în jurul axei  $z$ .

\* În virtutea relației (17.130)  $\int_0^{\mathcal{E}} \mathcal{E} d\mathbf{P} = \sum_{\beta\gamma} \int_0^{\mathcal{E}} \mathcal{E}_{\beta} \alpha_{\beta\gamma} d\mathcal{E}_{\gamma}$ .

În cazul general în care tensorul polarizabilității este determinat cu ajutorul a șase componente  $\alpha_{\beta\gamma}$  (unde  $\alpha_{\beta\gamma} = \alpha_{\gamma\beta}$ ,  $\alpha, \beta = x, y, z$ ), fiecare componentă a tensorului poate fi scrisă într-o formă analogă cu (17.113)

$$\alpha_{\beta\gamma} = (\alpha_{\beta\gamma})_0 + (\alpha_{\beta\gamma})_v \cos 2\pi\nu t, \quad (17.137)$$

unde  $(\alpha_{\beta\gamma})_0$  sînt componentele tensorului constant, care caracterizează o moleculă în repaus, iar  $(\alpha_{\beta\gamma})_v \cos 2\pi\nu t$  componentele tensorului variabil, care caracterizează variațiile polarizabilității în timpul oscilațiilor moleculei.

Componentele  $(\alpha_{\beta\gamma})_v \cos 2\pi\nu t$  variază cu frecvența oscilațiilor  $\nu$ , amplitudinile lor  $(\alpha_{\beta\gamma})_v$  determină intensitatea spectrelor Raman legate de variațiile frecvenței  $\nu$ , iar relațiile dintre amplitudini determină gradul lor de polarizare. Cu ocazia trecerii la formulele cuantice, amplitudinile clasice ale componentelor tensorului polarizabilității se înlocuiesc prin componentele corespunzătoare ale tensorului polarizabilității tranziției de vibrație  $2(\alpha_{\beta\gamma})_{ki}$  sau  $2(\alpha_{\beta\gamma})_{ik}$  (unde  $|(\alpha_{\beta\gamma})_{ki}|^2 = |(\alpha_{\beta\gamma})_{ik}|^2$ )\*, cu ajutorul cărora se determină intensitatea și polarizarea liniilor Raman avînd frecvențele  $\nu_0 - \nu_{ik}$  sau  $\nu_0 + \nu_{ik}$ . În felul acesta, în cazul efectului Raman, fiecare tranziție de vibrație  $E_k \rightarrow E_i$  se caracterizează printr-un ansamblu de șase mărimi:

$$(\alpha_{xx})_{ki}, (\alpha_{yy})_{ki}, (\alpha_{zz})_{ki}, (\alpha_{xy})_{ki}, (\alpha_{yz})_{ki}, (\alpha_{zx})_{ki}. \quad (17.138)$$

Pentru ca tranziția să fie posibilă, este necesar ca cel puțin una dintre componentele tensorului polarizabilității tranziției să fie diferită de zero. Regulile de selecție care se obțin pentru spectrele Raman de vibrație diferă de regulile de selecție corespunzătoare spectrelor de vibrație în infraroșu. Aceste reguli de selecție vor fi analizate în capitoul 23 (vezi p. 809).

Din punctul de vedere al mecanicii cuantice, mărimile (17.138) care condiționează efectul Raman din punctul de vedere al proprietăților lor de simetrie sînt analoge elementelor de matrice ale tensorului simetric, adică mărimilor de tipul

$$(\alpha_{\beta\gamma})_{ki} = \int \psi_k^*(x) \alpha_{\beta\gamma}(x) \psi_i(x) dx, \quad (17.139)$$

unde  $\alpha_{\beta\gamma}(x)$  este un tensor simetric, după cum mărimile  $(P_x)_{ik}, (P_y)_{ik}, (P_z)_{ik}$ , care caracterizează radiația de dipol (vezi p. 109), reprezintă elementele de matrice ale componentelor vectorului polar. La deducerea regulilor de selecție corespunzătoare efectului Raman, pentru obținerea mărimilor (17.138) putem porni de la expresiile (17.139); deosebirea dintre aceste reguli de selecție și regulile de selecție corespunzătoare tranzițiilor de dipol în absorbție și emisie în domeniul infraroșu este determinată de deosebirea dintre elementele de matrice ale tensorului simetric de polarizabilitate și elementele de matrice ale vectorului polar corespunzător momentului de dipol. Aspectul real al mărimilor (17.138) este însă mai complicat decît (17.139); în mecanica cuantică polarizabilitatea nu poate fi definită pur și simplu ca valoarea medie a funcției clasice de coordonate, așa cum se determină momentul de dipol ca valoarea medie a funcției (4.33). Vom reveni în capitoul 23 (vezi p. 828) la problema privind tensorul polarizabilității pentru tranzițiile de vibrații.

\* În cazul stărilor degenerate, în locul mărimilor  $|(\alpha_{\beta\gamma})_{ki}|^2$  și  $|(\alpha_{\beta\gamma})_{ik}|^2$  apar mărimile

$$\frac{1}{g_k} \sum_{\delta k} |(\alpha_{\beta\gamma})_{\delta k}|^2 \text{ și } \frac{1}{g_i} \sum_{\delta i} |(\alpha_{\beta\gamma})_{\delta i}|^2 \text{ (vezi (17.121)).}$$

Componentele (17.134) ale tensorului polarizabilității se iau într-un sistem de coordonate mobil, solidar legat de moleculă. Dat fiind că vibrația se efectuează rapid în comparație cu rotația, efectul Raman legat de vibrații poate fi tratat pentru o anumită orientare dată a moleculei și de-abia după aceea să se efectueze medierea după diversele orientări posibile. Cu ocazia rotației moleculei, polarizabilitatea după o direcție dată în spațiu este determinată de componenta momentului de dipol indus luată după direcția respectivă și, într-un sistem fix de coordonate, avem analog cu (17.130)

$$\left. \begin{aligned} P_x &= \alpha_{xx} \mathcal{E}_x + \alpha_{xy} \mathcal{E}_y + \alpha_{xz} \mathcal{E}_z, \\ P_y &= \alpha_{yx} \mathcal{E}_x + \alpha_{yy} \mathcal{E}_y + \alpha_{yz} \mathcal{E}_z, \\ P_z &= \alpha_{zx} \mathcal{E}_x + \alpha_{zy} \mathcal{E}_y + \alpha_{zz} \mathcal{E}_z. \end{aligned} \right\} \quad (17.140)$$

Spre deosebire de componentele  $\alpha_{\beta\gamma}$  ( $\beta, \gamma = x, y, z$ ) ale tensorului de polarizabilitate într-un sistem mobil (componente care nu depind de rotația moleculei), componentele lui  $\alpha_{\lambda\mu}$  ( $\lambda, \mu = x, y, z$ ) luate într-un sistem fix, variază periodic în timpul rotației moleculei. De exemplu, dacă inițial axa  $\xi$  coincide cu axa  $x$  a moleculei, iar după aceea cu axa  $y$ , polarizabilitatea,  $\alpha_{\xi\xi}$  este mai întîi  $\alpha_{xx}$ , iar apoi  $\alpha_{yy}$ . Tocmai aceste variații ale componentelor tensorului de polarizabilitate în timp determină efectul Raman legat de rotație. Numai dacă tensorul de polarizabilitate  $\alpha_{\beta\gamma}$  se reduce la un scalar  $\alpha = \alpha_{xx} = \alpha_{yy} = \alpha_{zz}$  ( $\alpha_{xy} = \alpha_{yz} = \alpha_{zx} = 0$ ), atunci, trecîndu-se la un sistem fix,  $\alpha_{\xi\xi} = \alpha_{\eta\eta} = \alpha_{\zeta\zeta} = \alpha$ ,  $\alpha_{\xi\eta} = \alpha_{\eta\xi} = \alpha_{\xi\zeta} = 0$ ; polarizabilitatea după direcția dată nu se modifică cu ocazia rotației moleculei și spectrul Raman de rotație nu apare. În celelalte cazuri molecula are un asemenea spectru, iar intensitatea liniilor Raman cu frecvențele  $\nu - \nu_{ik}$  sau  $\nu + \nu_{ik}$  este condiționată de componentele  $\alpha_{\lambda\mu}$  ( $\lambda, \mu = x, y, z$ ) ale tensorului de polarizabilitate, în conformitate cu teoria clasică, și de componentele corespunzătoare  $(\alpha_{\lambda\mu})_{ki}$  sau  $(\alpha_{\lambda\mu})_{ik}$  ale tensorului de polarizabilitate a tranziției de rotație, în conformitate cu teoria cuantică. În felul acesta, în cazul efectului Raman, fiecare tranziție de rotație  $E_k \rightarrow E_i$  se caracterizează printr-un ansamblu de șase mărimi:

$$(\alpha_{xx})_{ki}, (\alpha_{yy})_{ki}, (\alpha_{zz})_{ki}, (\alpha_{xy})_{ki}, (\alpha_{yz})_{ki}, (\alpha_{zx})_{ki}. \quad (17.141)$$

Neegalitatea cu zero a acestor mărimi determină regulile de selecție.

Din punctul de vedere al mecanicii cuantice, mărimile (17.141), ca și mărimile (17.138), după proprietățile de simetrie sînt analoge elementelor de matrice ale tensorului simetric; acest lucru permite să se găsească regulile de selecție corespunzătoare. Aceste reguli de selecție, pentru momentul cinetic și pentru proiecția lui, coincid cu regulile de selecție (4.158), (4.159) și (4.161) (vezi și (4.173)), valabile pentru oricare tensor simetric.

## Configurația de echilibru a moleculei și proprietățile ei de simetrie

### § 18.1. FORMA ȘI DIMENSIUNILE MOLECULELOR

Fiecare stare electronică stabilă a moleculei se caracterizează, așa cum am văzut în capitolul precedent (vezi p. 569), printr-o anumită *configurație de echilibru a nucleelor*. Această configurație de echilibru corespunde minimumului energiei electronice  $\varepsilon_{el}(\rho)$  a moleculei în starea considerată, ca funcție de coordonatele relative ale nucleelor\*, și unui anumit nivel electronic  $E_{el} = \varepsilon_{el}(\rho_e)$  al moleculei.

Valorile parametrilor configurației de echilibru — ale valorilor de echilibru ale coordonatelor relative — sînt o caracteristică importantă atât a nivelului electronic însuși, cît și a nivelelor de vibrație și rotație corespunzătoare lui. Pentru o poziție relativă dată a nucleelor din moleculă, electronii se mișcă într-un anumit mod și se obține o distribuție corespunzătoare a densității electronice. Vibrațiile nucleelor din moleculă se fac în jurul pozițiilor de echilibru, de aceea nivelele de vibrație și spectrele de vibrație depind esențial de configurația de echilibru. Afară de aceasta, de configurația de echilibru a nucleelor depind în mod direct momentele de inerție ale moleculei și, prin urmare, nivelele de rotație și spectrele de rotație.

Printre toate configurațiile de echilibru posibile pentru o moleculă dată, dintre care fiecare corespunde unui anumit nivel electronic al moleculei, un rol deosebit de important îl joacă proprietățile configurației de echilibru ale moleculei în starea electronică fundamentală. Valoarea  $E_{el}^{(fund)} = \varepsilon_{el}(\rho_e^{(fund)})$  pentru o asemenea configurație reprezintă valoarea minimă posibilă a energiei moleculei\*\* și corespunde nivelului electronic fundamental. În cele ce urmează vom denumi pur și simplu configurația de echilibru în starea electronică fundamentală configurație de echilibru a moleculei și, în cazul considerării configurațiilor de echilibru pentru stările electronice excitate, vom preciza acest lucru în mod special.

Observăm că parametrii configurațiilor de echilibru pentru stările electronice excitate pot diferi mult de parametrii corespunzători pentru starea

\* Prin  $\rho$  se înțelege ansamblul  $\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_k$  al tuturor coordonatelor relative independente.

\*\* Dacă se neglijează energia de zero a oscilațiilor (amănunte vezi la p. 762). Valoarea minimă posibilă se obține prin adăugarea la  $E_{el}^{(fund)}$  a acestei energii de zero.

fundamentală. Atunci când se vorbește despre valorile de echilibru ale parametrilor care caracterizează molecula fără să se indice în mod special la ce fel de stări electronice se referă parametrii în cauză, se înțeleg totdeauna valorile corespunzătoare stării electronice fundamentale (pentru configurația normală).

Forma și dimensiunile moleculei sînt condiționate de configurația ei de echilibru. După cum se știe, teoria structurii chimice conduce la anumite reprezentări cu privire la o anumită așezare a atomilor în moleculă, așezare care se exprimă cu ajutorul formulelor structurale. Aceste reprezentări se concretizează în teoria fizică a structurii moleculelor, și stereochimia modernă — știința care se ocupă cu structura spațială a combinațiilor chimice — pornește de la un model molecular format din nuclee dispuse într-un anumit mod și electroni care evoluează în jurul acestora, formînd legături chimice de diverse tipuri. Configurația de echilibru reprezintă acea așezare a nucleelor care determină structura spațială a combinațiilor chimice. Orientările legăturilor chimice dintre atomi reprezintă orientările segmentelor care leagă nucleele atomilor respectivi, iar lungimile legăturilor chimice valorile distanțelor de echilibru dintre nuclee. Pentru caracterizarea formei moleculei este foarte comod ca, în conformitate cu reprezentările cu privire la legături chimice orientate (în legătură cu noțiunile teoriei valenței orientate, vezi cap. 26, p. 946), să se indice o dată cu valorile distanțelor de echilibru dintre atomi\* și valorile unghiurilor de echilibru dintre legături. De exemplu, pentru molecula de metan  $\text{CH}_4$ , care are o formă tetraedrică (vezi mai jos fig. 18.3, b, p. 601) se poate indica valoarea  $\rho_{\text{OH}}$  a patru lungimi egale ale legăturilor C-H și valoarea  $\alpha_{\text{HCH}}$  a șase unghiuri egale H-C-H dintre legături.

Vorbînd despre dimensiunile moleculei, este necesar să se precizeze ce se înțelege prin dimensiuni. Pentru o configurație de echilibru dată, electronii evoluează într-un anumit mod în jurul nucleelor, formînd învelișul electronic al moleculei și dimensiunile totale ale moleculei se determină prin dimensiunile păturilor electronice exterioare. Aceste pături nu au însă granițe nete, ele se pot caracteriza numai printr-o distribuție a densității electronice și la studiul diverselor efecte se pot obține diverse valori pentru dimensiunile moleculelor. În stare de gaz, ciocnirile moleculelor depind de dimensiunile lor, și din datele experimentale, utilizînd formulele teoriei cinetice, se pot găsi secțiunile transversale ale moleculelor. Secțiunile transversale ale moleculelor pot fi de asemenea determinate din studiul împrăstierii pe aceste molecule a unui flux de particule, de exemplu de electroni. Valorile secțiunilor transversale (și razele moleculelor calculate din acestea în ipoteza că moleculele au o formă sferică) se constată a fi diferite atunci cînd ele se calculează pe baza unor date diferite. Dimpotrivă, valorile distanțelor de echilibru dintre nuclee dau o caracteristică perfect determinată a dimensiunilor moleculelor, caracteristică ce nu depinde de metoda de determinare a acestor

tor distanțe și, afară de aceasta, care permite să se vorbească despre dimensiunile moleculelor după diverse direcții. Ținînd seama de distribuția densității electronice în jurul unor nuclee dispuse într-un anumit mod, putem evalua dimensiunile totale ale moleculelor și calcula în principiu secțiunile transversale ale moleculelor pentru diverse procese de ciocniri și procese de împrăstiere. În cele ce urmează, prin dimensiunile moleculelor vom înțelege dimensiunile configurației de echilibru, determinate prin valorile parametrilor lor distanțe și unghiuri de echilibru.

Legat de diversitatea compoziției și structurii combinațiilor chimice, forma și dimensiunile moleculelor pot fi foarte variate. Moleculele pot fi liniare, plane, neplane; ele pot fi formate din lanțuri atomice neramificate și ramificate, din structuri ciclice ș.a.m.d. În același timp, scheletul moleculei configurația ei de echilibru — poate prezenta grade diferite de flexibilitate și pot exista molecule pentru care anumite părți componente se pot roti cu ușurință față de alte părți componente. Dimensiunile moleculei, în general vorbind, sînt cu atât mai mari, cu cît numărul atomilor din care este formată molecula respectivă este mai mare. Distanțele dintre atomii vecini, legați chimic între ei, sînt de obicei de ordinul a 1–2 Å, adică de ordinul a  $10^{-8}$  cm. Cu cît legătura dintre atomi este mai puternică, cu atât de regulă, este mai mică lungimea de echilibru a acestei legături.

Cazul cel mai simplu îl constituie cazul particular al moleculelor *liniare*, din categoria cărora fac parte toate moleculele biatomice, numeroase molecule triatomice, de exemplu  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , și unele molecule formate dintr-un număr mare de atomi, cum ar fi, de exemplu,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{N}_2$ ,  $\text{C}_4\text{H}_2$  (fig. 18.1). Pentru aceste molecule, nucleele sînt dispuse pe o singură dreaptă și configurația de echilibru este perfect determinată prin cunoașterea lungimilor de echilibru ale legăturilor dintre atomii vecini; în cazul moleculei biatomice, această distanță este singura distanță a echilibru  $\rho$  (vezi p. 564).

Mai complicat este cazul particular al moleculelor *plane neliniare*, ale căror nuclee sînt situate în același plan. Din categoria unor asemenea molecule fac parte toate moleculele triatomice neliniare (în cazul lor poziția a trei nuclee determină poziția planului corespunzător), de exemplu  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$ , și o serie de molecule formate din patru, cinci, șase și mai mulți atomi, de exemplu  $\text{H}_2\text{CO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  (fig. 18.2). Menționăm că molecula de benzen  $\text{C}_6\text{H}_6$  constituie un exemplu de structură ciclică plană; un asemenea inel plan, format din șase carboni, este denumit frecvent inel benzenic.

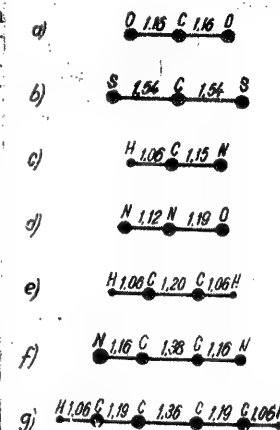


Fig. 18.1. — Molecule liniare: a — bioxid de carbon; b — sulfură de carbon; c — acid cianhidric; d — protoxid de azot; e — acetilenă; f — dician; g — diacetilena.

\* În cele ce urmează vom vorbi frecvent despre poziția atomilor și despre distanțele dintre atomii din moleculă, înțelegînd prin aceasta poziția nucleelor și distanțele dintre ele.

Configurația de echilibru poate fi caracterizată prin indicarea lungimilor de echilibru ale legăturilor dintre atomii vecini și a unghiurilor de echilibru dintre legături sau numai prin distanțele dintre atomi. De exemplu, pentru molecula de apă,  $H_2O$ , putem da valoarea  $\rho_{OH}$  a două lungimi identice de legături  $O-H$  și valoarea  $\alpha_{HOH}$  a unghiului  $H-O-H$  dintre legături

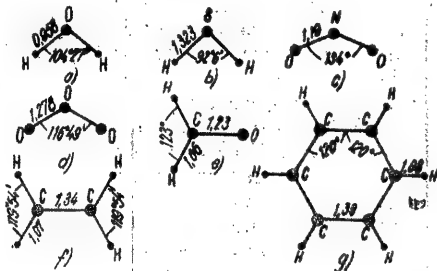


Fig. 18.2. — Molecule plane: a) apă; b) hidrogen sulfurat; c) biosid de azot; d) ozon; e) formaldehidă; f) etilenă; g) benzen.

sau aceeași valoare  $\rho_{OH}$  a lungimii legăturilor  $O-H$  și valoarea distanței  $\rho_{HH}$  dintre atomii de hidrogen. Pentru molecula de etilenă  $C_2H_4$  se poate indica, de exemplu, valoarea  $\rho_{C-O}$  a lungimii legăturii  $C-C$ , valoarea  $\rho_{CH}$  a patru lungimi identice de legături  $C-H$  și valoarea  $\alpha_{HOH}$  a două unghiuri egale  $H-C-H$  (unghiurile  $C-C-H$  sînt egale și egale cu  $\frac{2\pi - \alpha_{HOH}}{2}$ ).

Cel mai general este cazul moleculelor *neplane*, ale căror nuclee formează o structură spațială. Majoritatea moleculelor formate din cel puțin patru atomi prezintă configurații de echilibru neplane. În cazul celor mai simple molecule cu patru sau cinci atomi, un atom central este legat cu trei sau patru alți atomi identici, așa cum se întîmplă în cazul moleculelor  $NH_3$  și  $CH_4$ , avînd respectiv, forma unei piramide triunghiulare regulate și a unui tetraedru (fig. 18.3). În ultimul caz, atomul tetravalent de carbon formează patru legături simple care creează unghiuri egale între ele, fapt tipic pentru un uriaș număr de combinații organice saturate. Drept exemplu poate servi configurația de echilibru a hidrocarburilor saturate normale (parafine normale) de tipul  $C_nH_{2n+2}$ , în care atomii de carbon, legați prin legături simple, formează o linie frîntă plană, iar atomii de hidrogen, legați de cei de carbon, sînt situați în afara planului acestei linii frînte, cu excepția atomilor extremi (fig. 18.4 a, b, c, d); fiecare atom C, cu excepția celor extremi din lanț, este legat de doi atomi C și de doi atomi H, iar atomii extremi C sînt legați de un singur atom C și de trei atomi H. În afară de asemenea lanțuri neramificate de atomi de carbon sînt posibile și lanțuri ramificate, de exemplu pentru izomerii hidrocarburilor saturate de tipul  $C_nH_{2n+2}$  (fig. 18.4 e). Sînt posibile nu numai asemenea lanțuri „deschise” ci și

lanțuri închise, structuri inelare, un exemplu putînd constitui molecula de ciclohexan  $C_6H_{12}$  (fig. 18.4 f). Ca și în cazul benzenului  $C_6H_6$  avem un inel hexagonal; deosebirea constă numai în aceea că acest inel nu este plan.

O compoziție deosebit de complicată și o mare varietate de forme și dimensiuni prezintă moleculele organice; o serie de exemple de structuri spațiale de acest fel au fost date atunci cînd s-au tratat moleculele liniare, plane și neplane. Forma moleculelor organice depinde foarte mult de felul legăturilor prin care sînt legați atomii de carbon; legături simple ( $C-C$ ), legături duble ( $C=C$ ), legături triple ( $C \equiv C$ ) sau legături de tip intermediar. Un exemplu corespunzător ultimului tip de legătură îl avem realizat în cazul moleculei de

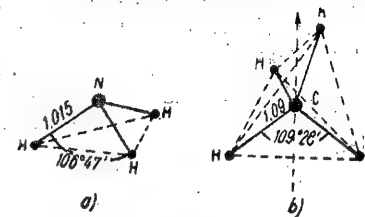


Fig. 18.3. — Molecule piramidale și tetraedrice: a) amoniac; b) metan.

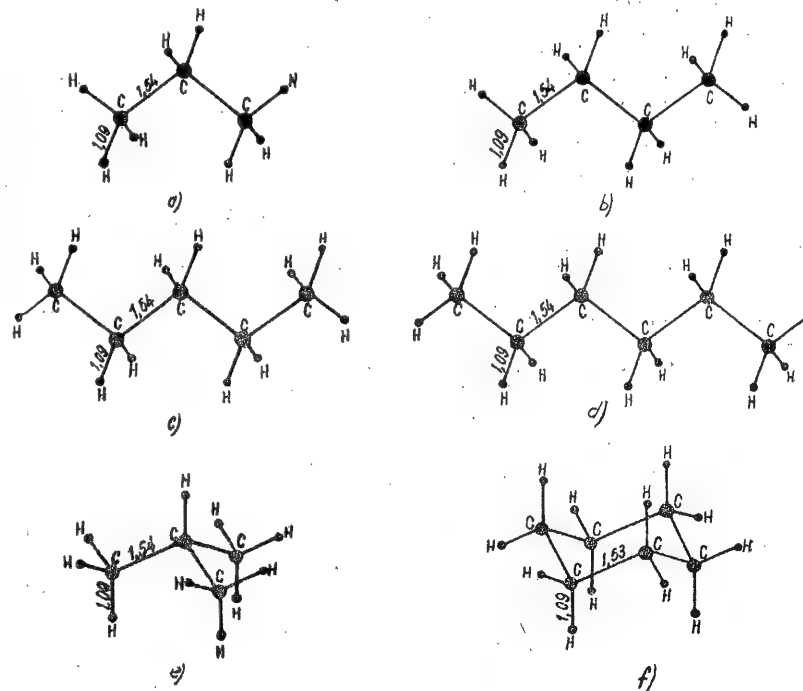


Fig. 18.4. — Moleculele hidrocarburilor saturate: a) propan; b) butan; c) pentan; d) hexan; e) izobutan; f) ciclohexan.

benzen (vezi fig. 18.2 g); aceste legături pot fi considerate ca o specie intermediară între legăturile simple și cele duble (vezi cap. 26, p. 964). De tipul legăturilor dintre atomii de carbon depind valorile distanțelor de echilibru și ale unghiurilor de echilibru. Distanța de echilibru  $\rho_{CC}$  dintre atomii de carbon se micșorează o dată cu creșterea multiplicității legăturii.

Ea este egală aproximativ cu 1,54 Å pentru legătura simplă C—C aproximativ 1,34 Å pentru legătura dublă C=C și aproximativ 1,20 Å pentru legătura triplă C≡C; pentru o legătură de tip benzenic se obține  $\rho_{CC} \approx 1,40$  Å. Pentru un atom de carbon, care poate forma patru legături simple (atât cu atomi de carbon cât și cu alți atomi), aceste legături sînt orientate riguros sau aproximativ după axele unui tetraedru avînd atomul de carbon în centru (vezi fig. 18.3 b pentru metan); valoarea unghiului „tetraedric” este de  $109^\circ 28'$ . Pentru patru legături riguros identice, așa cum se întîmplă la metan, unghiurile sînt riguros tetraedrice; pentru alte tipuri de legături, ele se apropie mai mult sau mai puțin de valorile unghiurilor tetraedrice. Atomul de carbon, legat printr-o legătură dublă C=C cu alți atomi

Fig. 18.5. — Molecula etanului.

de carbon, poate forma în același timp două legături simple; toate cele trei legături sînt situate în același plan, formînd unghiuri egale, cu o valoare de aproximativ  $120^\circ$ ; în acest caz, molecula poate fi plană. Drept exemplu poate servi molecula de etilenă (vezi fig. 18.2 f). Atomii de carbon, legați printr-o legătură triplă C≡C cu un alt atom de carbon, pot forma simultan o legătură simplă, situată pe aceeași dreaptă cu legătura triplă. În acest caz, molecula poate fi liniară. Drept exemplu se poate cita molecula de acetilenă  $C_2H_2$  și diacetilenă  $C_4H_2$  (vezi fig. 18.1 e, g). Pentru inelul benzenic, atomii de carbon, legîndu-se prin două legături intermediare între cele simple și cele duble cu atomii vecini de carbon, formează a treia legătură simplă (cu atomul de hidrogen în cazul benzenului și cu alți atomi în cazul derivaților benzenici). Toate cele trei legături sînt situate în același plan, formînd unghiuri egale avînd valoarea  $120^\circ$ .

O particularitate importantă a legăturilor simple C-C constă în aceea că părțile moleculei legate printr-o legătură simplă, de exemplu grupele  $CH_3$  din cazul cel mai simplu al moleculei de etan  $C_2H_6$  (fig. 18.5), se pot roti relativ ușor în jurul direcției acestei legături. Energia electronică a moleculei este o funcție de unghiul rotației relative  $\chi$  a părților moleculei în jurul direcției legăturii C-C și joacă rolul de energie potențială pentru rotația internă în jurul acestei direcții:

$$\varepsilon_{el}(\chi) = U(\chi). \quad (18.1)$$

Un caz — limită îl constituie cazul rotației libere, cînd  $U(\chi) = \text{const.}$  În cazul în care există forțe care împiedică o asemenea rotație internă liberă ea este frînată. Funcția  $U(\chi)$  depinde de  $\chi$  și are maxime și minime (fig. 18.6). Fiecărui minim posibil îi corespunde un anumit izomer de rotație. În cazul în care energia rotației interne este mai mică decît înălțimile barierelor de potențial care separă minimele de energie potențială, în jurul acestor

minime au loc rotații cînd într-o parte, cînd în cealaltă, oscilații de torsiune în jurul pozițiilor de echilibru  $U(\chi_{\min})$ , unde  $\chi_{\min}$  sînt valorile lui  $\chi$  corespunzătoare minimelor. În cazul în care energia rotației interne este mai mare decît înălțimile barierelor de potențial, rotația se face într-un singur

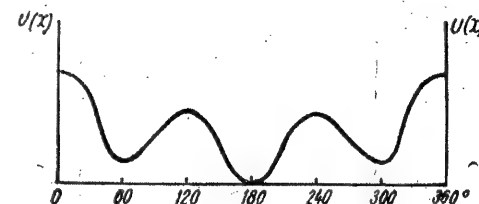


Fig. 18.6. — Energia potențială a moleculei pentru rotația internă.

sens, însă cu o viteză liniară variabilă. În cazul-limită al unor energii foarte mari ale rotației interne, rotația poate fi considerată liberă\*.

Fiecare izomer de rotație se caracterizează prin configurația sa de echilibru. Se pune atunci întrebarea care sînt aceste configurații. În cazul grupelor tetraedrice, legate printr-o legătură simplă C-C, ne putem aștepta bazîndu-ne pe considerațiuni generale de simetrie, că se realizează fie o configurație cis (fig. 18.7 a), fie o configurație trans (fig. 18.7 b). Pentru prima din acestea tetraedrele sînt așezate unul sub celălalt, pentru cea de-a doua ele sînt rotite cu un unghi de  $60^\circ$ . În ambele cazuri avem cîte două legături C-H, formate de atomii de carbon și situate în același plan; în primul caz însă acestea sînt așezate de o parte a legăturii (în poziție cis, fig. 18.7 c), în cel de-al doilea caz, de părți diferite (în poziție trans, fig. 18.7 d).

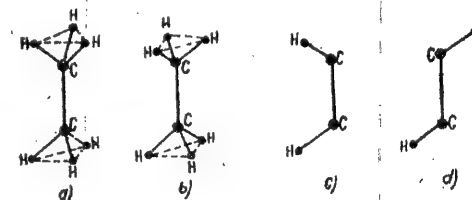


Fig. 18.7. — Așezarea relativă a grupelor tetraedrice; a — configurație cis; b — configurație trans; c — poziție cis; d — poziție trans.

Pentru etan și hidrocarburi saturate mai complicate (ca și pentru numeroși compuși substituiți ai acestora) se realizează configurații trans. Aceasta corespunde faptului că atomii cu care sînt legați atomii de carbon se resping și tind să se așeze la distanțele maxime posibile (vezi fig. 18.7 b, d

\* Amănunte cu privire la rotația internă vezi în cap. 21, p. 764.



și fig. 18.7 a, c). Poziția *trans* a legăturilor este cea care conduce la formarea unui lanț frânt plan pentru hidrocarburi saturate.

Valorile numerice ale parametrilor care caracterizează configurația de echilibru a moleculei — distanțele și unghiurile de echilibru — pot fi găsite experimental prin metodele de difracție a radiației Röntgen, a electronilor și neutronilor (nu ne vom opri asupra acestor metode (vezi [77])) și prin metode spectroscopice, care vor fi descrise în cele ce urmează (vezi mai ales cap. 19, p. 665). În fig. 18.1 — 18.5 sînt indicate valorile distanțelor de echilibru (în Å) și ale unghiurilor de echilibru pentru moleculele respective.

## § 18.2. PROPRIETĂȚILE DE SIMETRIE ALE CONFIGURAȚIEI DE ECHILIBRU ȘI GRUPURILE PUNCTUALE DE SIMETRIE

În toate exemplele de molecule concrete, analizate în paragraful precedent, configurațiile de echilibru prezintă o simetrie sau alta (vezi fig. 18.1 — 18.5). Astfel axa oricărei molecule liniare este o axă de simetrie  $C_\infty$  de ordin infinit, toate moleculele plane au un plan de simetrie  $\sigma$ , planul moleculei: molecula neplană  $NH_3$  are o axă de simetrie  $C_3$  de ordinul trei și prezintă o simetrie înaltă, corespunzătoare piramidei triunghiulare regulate, iar molecula neplană  $CH_4$  are patru axe de simetrie de ordinul trei (care trec prin cele patru legături C-H) și prezintă o simetrie și mai înaltă, tetraedrică. Chiar atunci cînd configurația de echilibru a moleculei luată în ansamblu nu se bucură de simetrie, anumite părți ale moleculei pot fi aproximativ simetrice: pot prezenta o *simetrie aproximativă*. Drept exemplu pot servi grupele  $CH_2$  și  $CH_3$ , care intră în constituția moleculelor organice; radicalul

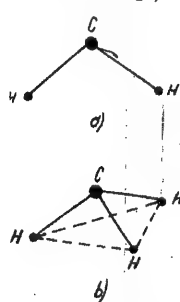


Fig. 18.8. — Simetria grupei  $CH_2$  (a) și  $CH_3$  (b).

$CH_2$  are forma unui triunghi isoscel, iar radicalul  $CH_3$  are forma unei piramide triunghiulare regulate (fig. 18.8); aceste grupe își păstrează aproximativ forma și într-o moleculă complicată, atunci cînd molecula în ansamblu nu prezintă o simetrie riguroasă.

Existența unei anumite simetrii la configurația de echilibru a moleculei determină în mare măsură proprietățile de simetrie ale stărilor acestei molecule, în particular simetria oscilațiilor moleculelor și simetria distribuției densității electronice. Clasificarea după tipurile de simetrie, degenerate și nedegenerate (vezi p. 76), a nivelelor de vibrație și electronice ale moleculelor se obține perfect analog și este în întregime determinată de simetria configurației de echilibru. Prin simetria moleculei se obișnuiește să se înțeleagă tocmai simetria configurației ei de echilibru în starea fundamentală, de aceea în viitor vom vorbi despre simetria moleculei în acest sens.

Trebuie menționat că, de regulă, simetria configurației de echilibru pentru diversele stări electronice ale unei molecule date este aceeași, adică

cu ocazia excitării se modifică numai valorile numerice ale parametrilor care determină configurația de echilibru.

Simetria moleculei se caracterizează prin apartenența ei la un anumit grup punctual de simetrie (vezi p. 83). Cu ocazia operațiilor de simetrie ale grupului punctual dat — rotații și oglinziri —, configurația de echilibru a moleculei considerate se transformă în ea însăși; drept exemplu pot servi moleculele reprezentate în figura 18.1 — 18.5 și care au axe și plane de simetrie. Este esențial că numeroase molecule prezintă în același timp o serie de axe de simetrie și de plane de simetrie în anumite combinații; în asemenea cazuri avem de-a face cu proprietăți de simetrie compuse. Să analizăm mai în amănunt drept cazuri tipice moleculele de apă  $H_2O$ , amoniac  $NH_3$  și benzen  $C_6H_6$ .

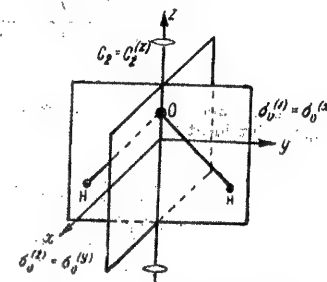


Fig. 18.9. — Simetria moleculei de apă.

Pentru  $H_2O$  (fig. 18.9), configurația de echilibru se transformă în ea însăși cu ocazia oglinzirii în planul moleculei  $\sigma_v^{(1)} = \sigma_v^{(a)}$ , cu ocazia rotirii cu  $180^\circ$  în jurul axei de ordinul doi  $C_2 = C_2^{(a)}$  și cu ocazia oglinzirii în planul  $\sigma_v^{(2)} = \sigma_v^{(y)}$ . Axa  $C_2$  și planele  $\sigma_v^{(1)}$  și  $\sigma_v^{(2)}$ , perpendiculare între ele și care trec prin ea, reprezintă *elementele de simetrie*. Acestora le corespund operațiile de simetrie  $C_2$  — rotația cu  $180^\circ$  în jurul axei  $C_2$ ,  $\sigma_v^{(1)}$  și  $\sigma_v^{(2)}$  — oglinzirea în planele  $\sigma_v^{(1)}$  și  $\sigma_v^{(2)}$ . În cazul dat, repetarea fiecărei operații de două ori dă operația identică  $C_1$  (elementul unitate al grupului, vezi p. 79).

$$C_2^2 = \sigma_v^{(1)2} = \sigma_v^{(2)2} = C_1. \quad (18.2)$$

Grupul punctual este format din patru operații de simetrie

$$C_1, C_2, \sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)}. \quad (18.3)$$

Acest grup de ordinul patru se notează de obicei cu simbolul  $C_{2v}$  (indicele  $v$  indică existența planelor de simetrie care trec prin axă, plane verticale). Se poate verifica cu ușurință că produsul a două operații diferite de operația identică dă o a treia operație:

$$C_2 \sigma_v^{(1)} = \sigma_v^{(1)} C_2 = \sigma_v^{(2)}; C_2 \sigma_v^{(2)} = \sigma_v^{(2)} C_2 = \sigma_v^{(1)}; \sigma_v^{(1)} \sigma_v^{(2)} = \sigma_v^{(2)} \sigma_v^{(1)} = C_2. \quad (18.4)$$

Acest rezultat se obține cu ușurință prin metoda utilizată în § 3.2 (p. 83), urmărind transformarea a trei vectori 1, 2, 3, perpendiculari între ei (fig. 18.10). Cu ocazia oglinzirii în planul  $\sigma_v^{(1)}$ , vectorul 1 își schimbă orientarea, iar cu ocazia rotației consecutive  $C_2$  își schimbă orientarea vectorii 1 și 2; drept rezultat obținem o oglinzire în planul  $\sigma_v^{(2)}$ . În felul acesta,  $C_2 \sigma_v^{(1)} = \sigma_v^{(2)}$ ; în mod analog se deduc toate celelalte relații.

Menționăm că regulile de înmulțire (18.2), (18.4) a operațiilor de simetrie, adică a elementelor grupului, sînt perfect analoge regulilor de înmulțire (3.29) ale grupului de rotație în jurul a trei axe perpendiculare între ele (grupul  $D_2$ ). În ambele cazuri, aceste reguli pot fi scrise sub

forma unei *tabele de grup* ( $a = C_2$ ,  $b = \sigma_v^{(1)}$ ,  $c = \sigma_v^{(2)}$ ,  $e = C_1$  și, respectiv,  $a = C_2^{(a)}$ ,  $b = C_2^{(b)}$ ,  $c = C_2^{(c)}$ ,  $e = C_1$ )

	$e$	$a$	$b$	$c$
$e$	$e$	$a$	$b$	$c$
$a$	$a$	$e$	$c$	$b$
$b$	$b$	$c$	$e$	$a$
$c$	$c$	$b$	$a$	$e$

(18.5)

Din punct de vedere al teoriei abstracte a grupurilor (vezi nota de la p. 85), ambele grupuri sînt identice.

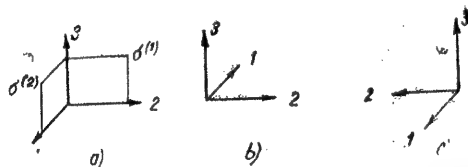


Fig. 18.10. — Transformarea a trei vectori perpendiculari între ei:  $a$  — orientare inițială;  $b$  — acțiunea oglinirii  $\sigma_v^{(1)}$ ;  $c$  — acțiunea ulterioară a rotației  $C_2$ .

Grupul considerat  $C_2$  este abelian: produsul operațiilor nu depinde de ordinea de înmulțire a acestor operații.

Este esențială că comportarea configurației de echilibru față de diversele operații ale grupului este diferită. Cu ocazia oglinirii  $\sigma_v^{(1)}$  în planul moleculei, toți atomii rămîn pe loc și fiecare dintre cele două distanțe O—H se transformă în ea însăși. Cu ocazia rotației  $C_2$  și a oglinirii  $\sigma_v^{(2)}$  într-un plan perpendicular pe planul moleculei, atomii  $H^{(1)}$  și  $H^{(2)}$  își schimbă locurile, iar atomul O rămîne pe loc: în mod corespunzător, distanțele O— $H^{(1)}$  și O— $H^{(2)}$  se transformă una într-alta, iar unghiul  $H^{(1)} - O - H^{(2)}$  și distanța  $H^{(1)} - H^{(2)}$  se transformă identic. Atomii care-și schimbă locurile ca urmare a oglinirilor și rotațiilor se numesc *echivalenți*; o terminologie analogă se utilizează și pentru distanțe și unghiuri. În cazul de față avem doi atomi de hidrogen echivalenți,  $H^{(1)}$  și  $H^{(2)}$ , două distanțe echivalente O—H: O— $H^{(1)}$  și O— $H^{(2)}$  (două legături echivalente). Noțiunile de atomi echivalenți și distanțe și unghiuri echivalente sînt deosebit de utile la analiza proprietăților stărilor moleculelor.

Concomitent cu simetria moleculei se poate vorbi și despre o simetrie proprie a atomilor, cum și despre o simetrie proprie a diverselor distanțe (sau legături) și unghiuri. Prin *simetrie proprie* se înțelege ansamblul operațiilor de simetrie care transformă identic (și nu unul într-altul) atomul dat, distanța dată sau unghiul dat. În cazul moleculei de apă, atomul O și unghiul H—O—H se transformă identic după oricare dintre operațiile  $C_2$ ,  $\sigma_v^{(1)}$ ,  $\sigma_v^{(2)}$  și  $C_1$  și prezintă aceeași simetrie ca și molecula luată ca întreg: simetria proprie coincide cu simetria moleculei. Atomii  $H^{(1)}$  și  $H^{(2)}$  și distanțele (legăturile) O— $H^{(1)}$  și O— $H^{(2)}$  se transformă identic prin operațiile  $\sigma_v^{(1)}$  și  $C_1$ , care constituie un grup punctual al oglinirilor într-un plan, grup format numai din două operații (grupul  $C_s$ ) și care reprezintă un subgrup al grupului (18.3) (grupul  $C_{2v}$ ).

Numărul mărimilor echivalente de acest gen este egal cu raportul dintre ordinul  $h$  al grupului punctual al moleculei și  $h_{\text{prop}}$  al grupului punctual care determină simetria proprie:

$$r = \frac{h}{h_{\text{prop}}} \quad (18.6)$$

Pentru atomii H și pentru legăturile O—H din molecula  $H_2O$ ,  $r = \frac{h}{h_{\text{prop}}} = \frac{4}{2} = 2$ .

Pentru  $NH_3$  (fig. 18.11), configurația de echilibru se transformă identic prin rotațiile  $C_3$  (cu  $120^\circ$ ) și  $C_3^2 = C_3^{-1}$  (cu  $240^\circ$ , adică cu  $-120^\circ$ ) în jurul axei de simetrie de ordinul trei  $C_3$  și prin oglindiri în trei plane  $\sigma_v^{(1)}$ ,  $\sigma_v^{(2)}$  și  $\sigma_v^{(3)}$  care trec prin axa  $C_3$ . Elementele de simetrie sînt axa  $C_3$ , careia îi corespund două operații de simetrie  $C_3$  și  $C_3^2$  și trei plane de simetrie  $\sigma_v^{(1)}$ ,  $\sigma_v^{(2)}$  și  $\sigma_v^{(3)}$ . Grupul punctual este format din șase operații de simetrie:

$$C_1, C_3, C_3^2 = C_3^{-1}, \sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)}, \sigma_v^{(3)}. \quad (18.7)$$

Acest grup de ordinul șase se notează cu simbolul  $C_{3v}$ . Regulile de înmulțire ale operațiilor de simetrie sînt mai complicate decît în cazul grupului  $C_{2v}$  (vezi (18.4)). În afara relațiilor

$$C_3 \cdot C_3^{-1} = C_3^{-1} \cdot C_3 = C_1, \sigma_v^{(1)2} = \sigma_v^{(2)2} = \sigma_v^{(3)2} = C_1 \quad (18.8)$$

Fig. 18.11. — Simetria moleculei  $NH_3$ .

avem regulile de înmulțire ale operațiilor de rotire și oglinire

$$\left. \begin{aligned} \sigma^{(3)} &= C_3 \sigma^{(1)}, \quad \sigma^{(1)} = C_3 \sigma^{(2)}, \quad \sigma^{(2)} = C_3 \sigma^{(3)}, \\ \sigma^{(2)} &= C_3^{-1} \sigma^{(1)}, \quad \sigma^{(3)} = C_3^{-1} \sigma^{(2)}, \quad \sigma^{(1)} = C_3^{-1} \sigma^{(3)}, \\ \sigma^{(2)} &= \sigma^{(1)} C_3, \quad \sigma^{(3)} = \sigma^{(2)} C_3, \quad \sigma^{(1)} = \sigma^{(3)} C_3, \\ \sigma^{(3)} &= \sigma^{(1)} C_3^{-1}, \quad \sigma^{(1)} = \sigma^{(2)} C_3^{-1}, \quad \sigma^{(2)} = \sigma^{(3)} C_3^{-1} \end{aligned} \right\} \quad (18.9)$$

și regulile de înmulțire a două operații diferite de oglinire

$$\left. \begin{aligned} C_3 &= \sigma^{(1)} \sigma^{(2)} = \sigma^{(2)} \sigma^{(3)} = \sigma^{(3)} \sigma^{(1)}, \\ C_3^{-1} &= \sigma^{(2)} \sigma^{(1)} = \sigma^{(3)} \sigma^{(2)} = \sigma^{(1)} \sigma^{(3)}. \end{aligned} \right\} \quad (18.10)$$

Așa cum arată (18.9) și (18.10), rezultatul înmulțirii depinde de ordinea de aplicare a operațiilor de simetrie, prin urmare, spre deosebire de grupul  $C_{2v}$ , grupul  $C_{3v}$  este un grup neabelian.

Regulile de înmulțire ale operațiilor grupului se obțin cu ușurință prin considerarea comportării moleculei  $NH_3$  față de două operații de simetrie consecutive. De exemplu, ca urmare a oglinirii în planul  $\sigma_v^{(1)}$ , atomul  $H^{(2)}$  ocupă locul atomului  $H^{(3)}$ , iar după o oglinire următoare în planul  $\sigma_v^{(2)}$ , atomul  $H^{(2)}$  ocupă locul atomului  $H^{(1)}$  și se obține, în locul vechii așezări a atomilor  $H^{(1)}$ ,  $H^{(2)}$ ,  $H^{(3)}$ , așezarea lor nouă  $H^{(2)}$ ,  $H^{(3)}$ ,  $H^{(1)}$ , corespunzătoare rotației moleculei

$C_3^2 = C_3^{-1}$  (fig. 18.12). Tabela de grup pentru grupul  $C_{3v}$  este de forma ( $a = C_3$ ,  $b = C_3^{-1}$ ,  $c = \sigma_v^{(1)}$ ,  $d = \sigma_v^{(2)}$ ,  $f = \sigma_v^{(3)}$ ,  $e = C_1$ )

	e	a	b	c	d	f
e	e	a	b	c	d	f
a	a	b	c	f	d	e
b	b	c	f	e	a	d
c	c	f	e	d	a	b
d	d	e	a	b	f	c
f	f	d	e	c	b	a

(18.11)

Ca și în cazul moleculei  $H_2O$ , configurația de echilibru a moleculei  $NH_3$  se comportă în mod diferit față de diversele operații. Ca urmare a rotațiilor  $C_3$  și  $C_3^{-1}$ , toți cei trei atomi H se permută ciclic, de exemplu după o rotație  $C_3$   $H^{(1)}$  ocupă locul lui  $H^{(2)}$ ,  $H^{(2)}$  ocupă locul lui  $H^{(3)}$  și  $H^{(3)}$  locul lui  $H^{(1)}$ ; în mod analog se comportă cele trei distanțe N—H și cele trei unghiuri H—N—H. Ca urmare a oglinzilor, unul dintre atomii H rămâne pe loc, iar ceilalți doi își schimbă locurile. Avem trei atomi echivalenți H, trei distanțe (legături) echivalente N—H și trei unghiuri echivalente H—N—H. Atomul N rămâne pe loc la toate operațiile de simetrie ale grupului.

Pentru atomul N, simetria proprie coincide cu simetria moleculei. Pentru atomii H, care se transformă identic cu urmare a oglinzilor față de unul dintre planele de simetrie, simetria proprie este simetria grupului  $C_s$  de oglinziri în plan. În conformitate cu (18.6), numărul mărimilor echivalente în aceste cazuri este  $r = \frac{h}{h_{\text{prop}}}$  (unde  $h$  este numărul de simetrie propriu al grupului  $C_s$  și  $h_{\text{prop}}$  este egal cu 2).

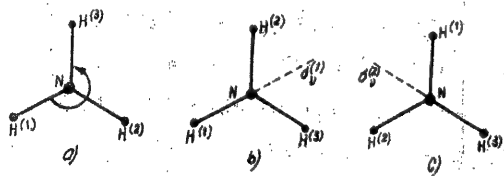


Fig. 18.12. — Comportarea moleculei  $NH_3$  față de operațiile de simetrie: a — configurație inițială; b — acțiunea oglinzirii  $\sigma_v^{(1)}$ ; c — acțiunea oglinzirii ulterioare  $\sigma_v^{(2)}$ .

Pentru  $C_6H_6$  (fig. 18.13), configurația de echilibru cere o simetrie mult mai înaltă decât pentru  $H_2O$  și  $NH_3$ . În afară de axa de simetrie de ordinul șase,  $C_6$  molecula prezintă un centru de simetrie  $i$ ; cu ocazia operațiilor de oglinzire în acest centru (în cazul inversiunii), atomii, așezați simetric la distanțe egale față de centru, își schimbă doi câte doi locurile (atomii  $C^{(1)}$  și  $C^{(4)}$ ,  $C^{(2)}$  și  $C^{(5)}$  ș.a.m.d.). Molecula are o serie de alte ele-

mente de simetrie: un plan orizontal de simetrie (planul moleculei),  $\sigma_h$  perpendicular pe axa  $C_6$ , șase plane de simetrie verticale care trec prin această axă, șase axe horizontale de simetrie de ordinul doi, situate la intersecțiile planelor verticale cu planul orizontal (în figură este arătată numai o parte din elementele de simetrie). Numărul total al operațiilor de simetrie,

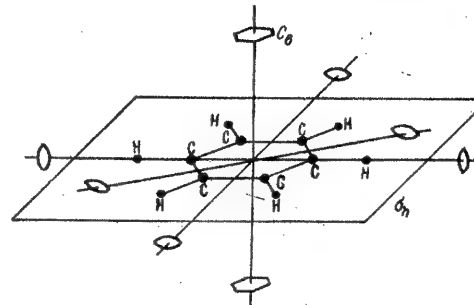


Fig. 18.13. — Simetria moleculei de benzen  $C_6H_6$ .

asa cum se poate ușor arăta, este 24 (vezi mai jos p. 619). Grupul punctual corespunzător se notează cu simbolul  $D_{6h}$ \*. Grupurile  $C_{2v}$  și  $C_{3h}$ , analizate mai sus, reprezintă subgrupuri ale acestui grup.

În cazul moleculei  $C_6H_6$  sînt echivalenți toți cei șase atomi C și toți cei șase atomi H. În mod corespunzător avem șase legături echivalente C—C și șase legături echivalente C—H. De asemenea echivalente sînt șase unghiuri C—C—C (unghiurile hexagonului regulat, format de atomii de C) și douăsprezece unghiuri C—C—H.

Simetria proprie a atomilor C și a atomilor H, a legăturilor C—C și C—H și a unghiurilor C—C—C, așa cum se poate ușor vedea, este  $C_{2v}$ . De exemplu, legătura C—H se transformă identic cu ocazia unei rotații în jurul axei  $C_2$  care trece prin ea, cum și în cazul unor oglinziri în plane orizontale și verticale care trec prin axă, adică în cazul unor operații care împreună cu operația identică formează grupul  $C_{2v}$  (vezi 18.3); faptul că axa  $C_2$  este așezată orizontal și nu vertical nu prezintă, evident, nici o importanță. Numărul mărimilor echivalente este  $r = \frac{h}{h_{\text{prop}}} = \frac{24}{4} = 6$ . Pentru unghiurile C—C—H, simetria proprie este  $C_s$  (ele rămîn neschimbate numai ca urmare a oglinzirii în planul moleculei  $\sigma_h$ ) și  $r = \frac{h}{h_{\text{prop}}} = \frac{24}{2} = 12$ .

În toate exemplele analizate am avut de-a face cu configurații de echilibru ale moleculelor care prezintă o serie de elemente de simetrie: axe de simetrie, plane de simetrie și centru de simetrie. Ansamblul operațiilor de simetrie corespunzătoare acestor elemente de simetrie, luate într-o anumită combinație, formează grupul punctual căruia îi aparține molecula considerată. Pentru un anumit grup punctual se obțin anumite tipuri

\* În legătură cu notația  $D$  vezi p. 612.

bine determinate de simetrie ale stărilor moleculei corespunzătoare. Din punctul de vedere al tipurilor posibile de simetrie, nedegenerate și degenerate, este rațional ca toate grupurile punctuale să fie împărțite în trei feluri de grupuri:

- grupuri cu o simetrie joasă, corespunzătoare moleculelor cu axe de simetrie de ordin cel mult 2;
- grupuri de simetrie medie, corespunzătoare moleculelor cu o axă preferențială de simetrie de ordin  $n \geq 3$ ;
- grupuri de simetrie înaltă, corespunzătoare moleculelor cu câteva axe de simetrie de ordin  $n \geq 3$ .

Pentru grupurile cu simetrie joasă se obțin numai tipuri de simetrie nedegenerată, pentru grupuri de simetrie medie sînt posibile de asemenea tipuri de simetrie dublu degenerate, iar pentru grupurile cu simetrie înaltă sînt posibile și tipurile de simetrie cu un grad de degenerescență mai mare de doi.

Această clasificare în grupuri, de altfel în acord cu clasificarea stărilor moleculelor după tipurile de simetrie degenerate și nedegenerate, este foarte importantă la analiza nivelurilor de vibrație și electronice ale moleculelor. În același timp, moleculele care aparțin unor grupuri diferite se deosebesc esențial și în ceea ce privește nivelele lor de rotație (molecule de tip giroscop sferic, giroscop simetric și giroscop asimetric, vezi cap. 19, p. 637). Ele se deosebesc de asemenea și după aspectul tensorului de polarizabilitate (vezi § 18.6, p. 360).

În § 18.3, 18.4 și 18.5 sînt analizate rînd pe rînd grupurile de simetrie joasă, medie și înaltă, iar în § 18.6 se trag unele concluzii generale. Trebuie menționat că, după simetria lor, cristalele aparțin aceluiași grupuri punctuale ca și moleculele. Avem de asemenea un sistem de puncte care se transformă identic în urma aplicării operațiilor grupului punctual. Deosebirea constă în aceea că cristalele au, în afară de simetria față de operațiile grupului punctual — rotații și ogîndiri —, și o simetrie de *translație*, (de *transport*), legată de faptul că cristalul (privit ca o rețea infinită) se transformă identic ca urmare a operațiilor de translație cu distanțe egale cu multiplii ai constantei rețelei. În cazul operațiilor de translație nu există puncte care-și păstrează poziția în spațiu. La luarea în considerare a simetriei de translație, la cristale se constată a fi posibile numai o parte din grupurile punctuale, și anume acelea care nu conțin axe de simetrie de ordinul  $n = 5$  și  $n < 7$ . În felul acesta rămîn grupurile care conțin axe de simetrie de ordinul  $n = 2, 3, 4$  și  $6$  (de asemenea și cele care nu conțin axe de simetrie). În total, pentru cristale se obțin 32 de grupuri punctuale de simetrie (32 de clase cristaline), care se pot împărți în șase sisteme cristaline: triclinic, monoclinic, rhombic, tetragonal, hexagonal și cubic.

Din punctul de vedere al simetriei proprii a nodurilor rețelei spațiale, cristalele se împart în șapte singonii, corespunzătoare univoc sistemelor cristaline, cu excepția singoniilor hexagonală și trigonală, corespunzătoare sistemului cristalin hexagonal [148]. Împărțirea singoniilor în singonii *inferioare* — triclinică, monoclinică și rhombică —, *medii* — trigonală, tetragonală și hexagonală — și *superioară* — cubică — coincide cu împărțirea grupurilor punctuale în grupuri de simetrie joasă, simetrie medie și simetrie înaltă.

### § 18.3. GRUPURILE PUNCTUALE DE SIMETRIE JOASĂ

Grupurile punctuale de simetrie joasă sînt acele grupuri care nu conțin operații de rotație în jurul axelor de ordin  $n \geq 3$ ; din această categorie fac parte moleculele care nu prezintă asemenea axe de simetrie. În cazurile considerate, elementele de simetrie posibile sînt axe de simetrie de ordinul doi, planele de simetrie și centrul de simetrie. Toate operațiile de simetrie corespunzătoare — rotațiile  $C_2$  în jurul axelor de ordinul doi, ogîndirile  $\sigma$  în planele de simetrie și inversiunea  $i$  — dau cu ocazia repetării lor operația identică  $C_1$

$$C_2^2 = \sigma^2 = i^2 = C_1. \quad (18.12)$$

În cazul în care există un singur element de simetrie, obținem grupuri de ordinul doi, formate din două operații (vezi p. 86):

grupul  $C_2$  al rotațiilor cu  $180^\circ$  în jurul axei de simetrie de ordinul doi, format din operațiile  $C_1$  și  $C_2$ ;

grupul  $C_s$  al ogîndirilor în planul de simetrie, format din operațiile  $C_1$  și  $\sigma$ ,

grupul  $C_i$  al ogîndirilor în centrul de simetrie, format din operațiile  $C_1$  și  $i$ .

Combinarea a două elemente de simetrie conduce la apariția celui de-al treilea și se obțin grupuri de ordinul patru, formate din trei operații de simetrie corespunzătoare și din operația identică. Aceste grupuri pot fi formate cel mai rațional pornind de la o singură axă de simetrie  $C_2$  de ordinul doi și adăugînd un alt element de simetrie.

Adăugînd la  $C_2$  planul  $\sigma_v$  care trece prin axă, apare un al doilea plan, perpendicular pe primul, care de asemenea trece prin axă; obținem grupul  $C_{2v}$ , analizat în paragraful precedent, format din operațiile de simetrie (18.3), ale căror combinații sînt determinate de formulele (18.4) (fig. 18.14a).

Adăugînd la  $C_2$  planul  $\sigma_h$  perpendicular pe această axă (fig. 18.14b), apare centrul de simetrie  $i$ ; obținem grupul  $C_{2h}$ , format din operația identică  $C_1$  și operațiile de simetrie  $C_2$ ,  $\sigma_h$  și  $i$ , dintre care două o determină pe cea de-a treia, analog cu relațiile (18.4).

Într-adevăr, cu ocazia rotației  $C_2$  în jurul axei  $z$  se schimbă sensul pe axele  $x$  și  $y$ , iar cu ocazia ogîndirii  $\sigma_h$  în planul  $xy$  perpendicular pe axa  $z$ , se schimbă sensul pe axa  $z$  și, ca urmare, se schimbă sensul pe toate cele trei axe  $x$ ,  $y$ , și  $z$ , adică se obține inversiunea  $i$ ,  $i = \sigma_h C_2 = C_2 \sigma_h$  ș.a.m.d.

Același grup se obține dacă la axa  $C_2$  adăugăm centrul de simetrie  $i$  (de asemenea prin combinarea ogîndirilor  $\sigma$  cu  $i$ ).

Dacă la  $C_2$  se adaugă o axă perpendiculară pe ea, de asemenea de ordinul doi, apare și cea de-a treia axă de ordinul doi, perpendiculară pe primele două axe. Se obține un ansamblu de trei axe de ordinul doi, perpendiculare între ele (fig. 18.14 c), care pot fi notate cu  $C_2^{(x)}$ ,  $C_2^{(y)}$ ,  $C_2^{(z)}$ . Grupul respectiv este format din operațiile  $C_1$ ,  $C_2^{(x)}$ ,  $C_2^{(y)}$ ,  $C_2^{(z)}$  și a fost deja analizat în cap. 3 (p. 82 și p. 89). Acest grup se notează de obicei cu  $D_2$  sau  $V$ .

El constituie o reprezentare a grupurilor diedrului, care, în formă generală, vor fi analizate mai jos (vezi p. 618) și care se obțin prin adăugare la axa  $C_n$  a unei axe de ordinul doi perpendiculară pe ea; de aici rezultă notația  $D$ . Notația  $V$  provine de la denumirea germană a acestui grup, *Viererguppe* (grupul patru).

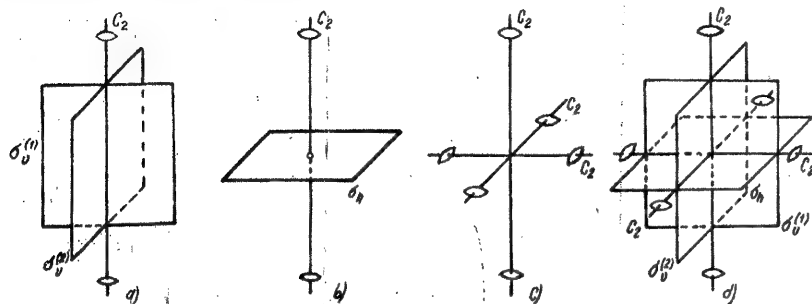


Fig. 18.14. — Grupuri cu axe de simetrie de ordinul al doilea; a — grupul  $C_{2v}$ ; b — grupul  $C_{2h}$ ; c — grupul  $D_2$ ; d — grupul  $D_{2h}$ .

Caracteristic pentru grupul  $D_2$  este faptul că el conține trei operații de simetrie de același fel, în timp ce grupul  $C_{2v}$  conține numai două operații de simetrie de același fel (două ogindiri în plan), iar pentru grupul  $C_{2h}$  toate operațiile de simetrie ( $C_2$ ,  $\sigma_h$  și  $i$ ) sînt diferite. Pentru grupurile  $C_{2v}$  și  $C_{2h}$ , axa  $C_2$  este o axă preferențială, iar pentru grupul  $D_2$  nu avem o axă preferențială și, comparîndu-l pe acesta din urmă cu grupurile  $C_{2v}$  și  $C_{2h}$ , putem lua oricare dintre cele trei axe drept axă inițială.\*

Cu grupurile de ordinul patru analizate se epuizează grupurile care se obțin prin combinarea două cîte două a operațiilor de simetrie de tipul  $C_2$ ,  $\sigma$  și  $i$ . În felul acesta, alături de trei grupuri de ordinul doi  $C_2$ ,  $C_s$  și  $C_i$ , avem trei grupuri de ordinul patru:  $C_{2v}$ ,  $C_{2h}$  și  $D_2$ . Adăugînd combinației de două elemente de simetrie independente încă un element de simetrie independent, apar și alte elemente de simetrie posibile, cum ar fi trei axe de ordinul doi perpendiculare între ele, trei plane perpendiculare între ele și care trec prin axe, și centrul de simetrie (fig. 18.14 d). Acestei situații îi corespunde un grup de ordinul opt, care reprezintă ansamblul operațiilor\*\*

$$C_1, C_2^{(x)}, C_2^{(y)}, C_2^{(z)}, \sigma^{(x)}, \sigma^{(y)}, \sigma^{(z)}, i. \quad (18.13)$$

Acest grup se notează de obicei cu  $D_{2h}$  sau  $V_h$ , deoarece el poate fi obținut prin adăugare la rotațiile în jurul a trei axe de ordinul doi, perpendiculare între ele, a ogindirii într-un plan perpendicular pe una dintre aceste axe

\* Toate cele trei grupuri de ordinul patru,  $C_{2v}$ ,  $C_{2h}$  și  $D_2$  au o aceeași structură, determinată de tabela de grup (18.5) (pentru grupul  $C_{2h}$  se poate lua  $a = C_2^{(x)}$ ,  $b = \sigma_h$ ,  $c = i$ ,  $d = C_1$ , vezi pag. 606).

\*\*  $\sigma^{(x)}, \sigma^{(y)}, \sigma^{(z)}$  sînt operații de ogindire în plane perpendiculare pe axele  $x$ ,  $y$ ,  $z$ .

și care trece prin celelalte două axe (în planul orizontal  $\sigma_h$  dacă axa inițială se alege verticală). Grupul  $D_{2h}$  include ca un subgrup toate grupurile analizate în acest paragraf și reprezintă grupul punctual cel mai general care nu conține operații de rotație în jurul unor axe de ordin  $n \geq 3$ .

Pentru toate operațiile grupului  $D_{2h}$  sînt valabile relațiile (18.12); rezultatul repetării oricărei operații constituie o operație identică. Produsul a două operații diferite (neegale cu  $C_1$ ) dă o a treia operație (de asemenea neegală cu  $C_1$ ), care poate fi găsită cu ușurință prin raționamente intuitive. Produsul a două operații oarecare nu depinde de ordinea lor și grupul  $D_{2h}$  este abelian, ca și toate subgrupurile sale. Tocmai aceasta conduce la faptul că, în cazul moleculelor care nu conțin axe de simetrie de ordin  $n \geq 3$  și care aparțin grupurilor celor mai simple considerate, sînt posibile numai tipuri nedegenerate de simetrie (vezi p. 85).

Tabela de grup pentru grupul  $D_{2h}$  este de forma

	$C_1$	$C_2^{(x)}$	$C_2^{(y)}$	$C_2^{(z)}$	$\sigma^{(x)}$	$\sigma^{(y)}$	$\sigma^{(z)}$	$i$
$C_1$	$C_1$	$C_2^{(x)}$	$C_2^{(y)}$	$C_2^{(z)}$	$\sigma^{(x)}$	$\sigma^{(y)}$	$\sigma^{(z)}$	$i$
$C_2^{(x)}$	$C_2^{(x)}$	$C_1$	$C_2^{(z)}$	$C_2^{(y)}$	$i$	$\sigma^{(z)}$	$\sigma^{(y)}$	$\sigma^{(x)}$
$C_2^{(y)}$	$C_2^{(y)}$	$C_2^{(z)}$	$C_1$	$C_2^{(x)}$	$\sigma^{(z)}$	$i$	$\sigma^{(x)}$	$\sigma^{(y)}$
$C_2^{(z)}$	$C_2^{(z)}$	$C_2^{(y)}$	$C_2^{(x)}$	$C_1$	$\sigma^{(y)}$	$\sigma^{(x)}$	$i$	$\sigma^{(z)}$
$\sigma^{(x)}$	$\sigma^{(x)}$	$i$	$\sigma^{(z)}$	$\sigma^{(y)}$	$C_1$	$C_2^{(z)}$	$C_2^{(y)}$	$C_2^{(x)}$
$\sigma^{(y)}$	$\sigma^{(y)}$	$\sigma^{(z)}$	$i$	$\sigma^{(x)}$	$C_2^{(z)}$	$C_1$	$C_2^{(x)}$	$C_2^{(y)}$
$\sigma^{(z)}$	$\sigma^{(z)}$	$\sigma^{(y)}$	$\sigma^{(x)}$	$i$	$C_2^{(y)}$	$C_2^{(x)}$	$C_1$	$C_2^{(z)}$
$i$	$i$	$\sigma^{(x)}$	$\sigma^{(y)}$	$\sigma^{(z)}$	$C_2^{(y)}$	$C_2^{(x)}$	$C_2^{(z)}$	$C_1$

(18.14)

Din această tabelă pot fi obținute ca niște cazuri particulare tabelele de grup pentru grupurile de ordinul patru și doi, care sînt subgrupuri ale grupului  $D_{2h}$ .

Dacă luăm în considerare și grupul de ordinul unu  $C_1$ , format din operația identică și care corespunde lipsei de simetrie, avem în total opt grupuri simple:

$$C_1 \quad C_2, C_s, C_i, C_{2v}, C_{2h}, D_2 = V \quad D_{2h} = V_h \quad (18.15)$$

de ordinul de ordinul de ordinul de ordinul  
unu doi patru opt

Menționăm că dintre aceste grupuri numai grupurile  $C_1$ ,  $C_{2h}$  și  $D_{2h}$  conțin inversiune.

Se pot da numeroase exemple de molecule care nu prezintă axe de simetrie de ordin  $n \geq 3$  și care corespund la unul dintre grupurile punctuale (18.15). Grupului  $D_{2h}$  îi aparține molecula de etilenă  $C_2H_4$  (vezi fig. 18.2 f) și substituiții acesteia de tip  $C_2X_4$ , de exemplu tetracloretilena  $C_2Cl_4$ . Grupului  $C_{2v}$ , în afară de molecula de apă  $H_2O$  și de toate celelalte molecule triatomice neliniare simetrice (vezi fig. 18.2 b, c, d), îi aparține, de exemplu, molecula

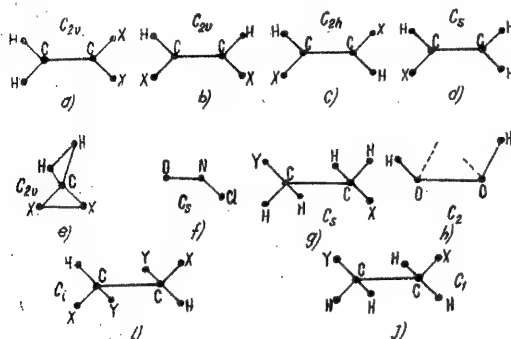


Fig. 18.15. — Molecule cu simetrie joasă: a, b, c, — bisubstituiții ai etilenului; d — monosubstituiții ai etilenului; e — bisubstituiții ai metanului; f — NOCl; g — bisubstituiții ai etanului (forma trans); h — apă oxigenată; i — tetrasubstituiții micști ai etanului (forma trans) j — bisubstituiții micști ai etanului.

$H_2CO$  (vezi fig. 18.2 e) și bisubstituiții etilenei cu axa de simetrie  $C_2$ , situată în planul moleculei (fig. 18.15 a, b). Bisubstituiții etilenei cu axa de simetrie  $C_2$ , perpendiculară pe planul moleculei (fig. 18.15 c), aparțin grupului  $C_{2h}$ . Dintre moleculele neplane, grupului  $C_{2v}$  îi aparțin bisubstituiții metanului de tipul  $C_2H_2X_2$  (fig. 18.15 e). Moleculele hidrocarburilor saturate normale, de tipul  $C_nH_{2n+2}$ , pentru  $n = 3, 5, 7, \dots$ , aparțin grupului  $C_{2v}$ , iar pentru  $n = 4, 6, 8$  grupului  $C_{2h}$ ; drept exemplu pot servi propanul ( $n = 3$ ) și pentanul ( $n = 5$ ) — grupul  $C_{2v}$  — și butanul ( $n = 4$ ) și hexanul ( $n = 6$ ) — grupul  $C_{2h}$  (fig. 18.4 a, c și b, d). Grupului  $C_s$  îi aparțin toate moleculele, plane care nu au axe de simetrie, de exemplu monosubstituiții etilenei de tipul  $C_2H_3X$  (fig. 18.15 d); simetria  $C_s$  o prezintă în particular toate moleculele triatomice neliniare, formate din trei atomi diferiți, de exemplu NOCl (fig. 18.15 f). Putem înțeli, de asemenea, simetria  $C_s$  și la molecule neplane; drept exemplu se pot cita bisubstituiții etanului de tipul  $C_2H_4XY$  cu atomii X și Y în poziția trans (fig. 18.15 g). Grupului  $C_2$  îi aparțin unele molecule neplane, de exemplu molecula de apă oxigenată  $H_2O_2$ , la care legăturile O—H nu sînt situate în același plan (fig. 18.15 h). Pentru unele molecule neplane este posibilă și simetria  $C_i$ ; o asemenea simetrie prezintă forma trans a tetrasubstituiților etanului de tipul  $C_2H_2X_2Y_2$  (fig. 18.15 i).

În principiu sînt posibile și molecule cu simetria  $D_2$ , însă practic asemenea molecule nu se întîlnesc, deoarece, în cazul în care există trei axe  $C_2$  perpendiculare între ele, molecula prezintă, de regulă, și plane de simetrie; ca urmare, ea se încadrează în grupul  $D_{2h}$ . Toate moleculele care în general nu prezintă simetrie aparțin grupului  $C_1$  (fig. 18.15 j).

Numărul atomilor, distanțelor și unghiurilor echivalente pentru moleculele care aparțin grupurilor analizate poate fi 1 și 2 pentru grupurile de ordinul doi, adică  $C_2$ ,  $C_s$  și  $C_i$ ; 1, 2 și 4 pentru grupurile de ordinul patru, adică  $C_{2v}$ ,  $C_{2h}$  și  $D_2$ ; 1, 2, 4 și 8 pentru grupurile de ordinul opt, adică  $D_{2h}$ .

În cazul etilenei, de exemplu, echivalente sînt cele patru legături C—H, patru unghiuri C—C—H și două unghiuri H—C—H; nu este greu să dăm și alte exemple. Cel mai des se întîlnesc perechi de mărimi echivalente. Este important faptul că într-o moleculă nu este obligatoriu ca toți atomii identici să fie echivalenți. Astfel, în cazul moleculei  $C_2H_4XY$  (fig. 18.15 g) avem doi atomi echivalenți H în grupul  $CH_2X$  și alți doi atomi echivalenți H în grupul  $CH_2Y$ . Pentru molecula de propan (fig. 18.4 a), din cei opt atomi H sînt echivalenți numai patru atomi H din grupurile extreme  $CH_3$ , situați în afara planului moleculei, doi atomi H din aceleași grupe, situați în planul moleculei, și doi atomi H uniți cu atomul central c; dintre cei trei atomi C, atomii extremi formează o pereche echivalentă, iar atomul central nu are corespondent; el se transformă identic în urma oricăror operații de simetrie aparținînd grupului.

Faptul că numărul mărimilor echivalente pentru moleculele care aparțin grupurilor de simetrie cele mai simple este 1, 2, 4 și 8 rezultă din formula (18.6) dacă ținem seama că atît ordinul  $h$  al grupului pentru molecula luată ca un întreg, cît și ordinul grupului  $h_{prop}$ , care determină simetria proprie, pot lua valorile 1, 2, 4 și 8 (de observat că  $h_{prop} \leq h$ ). Pentru grupul  $D_{2h}$ ,  $h = 8$ , și  $h_{prop}$  poate fi egal cu 1, 2, 4 și 8, ceea ce dă pentru  $r$  valorile 8, 4, 2, 1; pentru grupul  $C_{2v}$ ,  $h = 4$  și  $h_{prop} = 1, 2, 4$ , ceea ce dă  $r = 4, 2, 1$  ș.a.m.d. Numărul maxim de coordonate echivalente este egal cu ordinul grupului  $h$  și se obțin pentru  $h_{prop} = 1$  (adică atunci cînd atomii sau distanțele și unghiurile nu prezintă o simetrie proprie); atunci  $r = \frac{h}{1} = h$ . Drept exemplu pot servi cei patru atomi echivalenți H analizați mai sus (și

în mod corespunzător cele patru legături C—H) din grupurile extreme  $CH_3$  ale moleculei de propan situate în afara planului moleculei (simetria propanului este  $C_{2h}$ , iar  $h = 4$ ).

În încheierea acestui paragraf vom menționa că toate cele opt grupuri (18.15) sînt posibile și în cazul cristalelor.

Acestea sînt grupurile posibile pentru sistemul triclinic ( $C_1$  și  $C_2$ ), pentru sistemul monoclinic ( $C_2$ ,  $C_s$  și  $C_{2h}$ ) și pentru sistemul rombic ( $C_{2v}$ ,  $D_2$  și  $D_{2h}$ ), vezi, de exemplu, [148], p. 83; așa cum se obișnuiește în spectroscopia moleculară, adoptăm pentru grupurile punctuale notațiile folosite de Schönflies.

## § 18.4. GRUPURILE PUNCTUALE DE SIMETRIE MEDIE

Elementul de simetrie de bază la analizarea grupurilor de simetrie medie, din rîndul cărora fac parte moleculele cu axă de simetrie preferențială  $C_n$  de ordin  $n \geq 3$  ( $n = 3, 4, 5, 6, \dots$ ), este tocmai această axă de simetrie.



Axei de simetrie  $C_n$  îi corespund  $n$  operații de simetrie  $C_n, C_n^2, C_n^3, \dots, C_n^{n-1} = C_n^{-1}, C_n^n = C$  (vezi (3.8)).

O importanță deosebită prezintă cazurile axelor de ordinul trei, patru și șase, des întâlnite la molecule și posibile și în cazul cristalelor. Avem

$$\text{axa } C_3; \text{ operațiile } C_3, C_3^2 = C_3^{-1} C_3^3 = C_1, \quad (18.16)$$

$$\text{axa } C_4; \text{ operațiile } C_4, C_4^2 = C_2, C_4^3 = C_4^{-1}, C_4^4 = C_1; \quad (18.17)$$

$$\text{axa } C_6; \text{ operațiile } C_6, C_6^2 = C_3, C_6^3 = C_2, C_6^4 = C_6^{-2} = C_6^{-4} = C_3^{-1}, C_6^5 = C_6^{-1}, C_6^6 = C_1. \quad (18.18)$$

În lipsa altor elemente de simetrie avem grupul ciclic  $C_n$  de ordinul  $n$ . Acest grup este abelian ( $C_n^k C_n^l = C_n^l C_n^k = C_n^{k+l}$ ). El prezintă particularitatea importantă că operațiile de simetrie se întâlnesc două câte două: fiecărei rotații  $C_n^k$  ( $k \neq \frac{n}{2}$ ) îi corespunde o rotație opusă, distinctă,  $C_n^{n-k} =$

$= (C_n^{-1})^k$ . De exemplu, rotației  $C_3$  cu  $120^\circ$  îi corespunde rotația  $C_3^2 = C_3^{-1}$  cu  $240^\circ$ , adică cu  $-120^\circ$ ; rotației  $C_6$  cu  $60^\circ$  îi corespunde rotația  $C_6^5 = C_6^{-1}$  cu  $300^\circ$ , adică cu  $-60^\circ$  ș.a.m.d.

Se poate arăta că, în ciuda faptului că grupul este abelian, aceasta conduce la posibilitatea existenței unor nivele dublu degenerate, ca și la grupurile neabeliene. Această degenerare este însă de un tip aparte. Se obțin perechi de funcții de undă complex conjugate degenerate distincte, care nu trec una în alta ca urmare a aplicării operațiilor de simetrie, spre deosebire de funcțiile de undă concomitent degenerate, care se transformă una în alta ca urmare a aplicării operațiilor de simetrie (vezi p. 93), funcțiile de undă (3.38) pentru un  $|m|$  dat formează perechi care se transformă în mod ireductibil, adică concomitent, ca urmare a aplicării operațiilor de simetrie aparținând grupului  $C_{\infty v}$ . În legătură cu degenerarea distinctă vezi cap. 22, p. 785.

În afară de axele de simetrie de rotație obișnuite  $C_n$ , sînt posibile și așa-zisele axe de simetrie de oglindire-rotatie  $S_n$ , pentru care operația de bază  $S_n$  este rotația cu un unghi  $\frac{2\pi}{n}$  în jurul axei, însoțită de o oglindire concomitentă  $\sigma_h$  într-un plan perpendicular pe axă. Drept exemplu poate servi molecula de etan, care are o configurație de echilibru cu legături în poziție *trans* (fig. 18.16). La o rotație a moleculei cu un unghi  $\frac{2\pi}{6} = 60^\circ$

în jurul unei axe verticale și o oglindire într-un plan orizontal  $\sigma_h$ , ea se transformă identic; avem o axă de oglindire-rotatie  $S_6$  de ordinul șase și operația  $S_6$ , corespunzătoare ei, de rotație cu un unghi de  $60^\circ$  însoțită de oglindire. Aplicînd consecutiv operația  $S_6$  și ținînd seama că în cazul unui număr par de operații  $S_6$  oglindirile se compensează, obținem

$$\begin{aligned} S_6 & \text{ — rotație cu } 60^\circ \text{ însoțită de oglindire,} \\ S_6^2 = C_3 & \text{ — rotație cu } 120^\circ, \\ S_6^3 = i & \text{ — rotație cu } 180^\circ \text{ însoțită de oglindire }^*, \\ S_6^4 = C_3^{-1} = C_3^{-1} & \text{ — rotație cu } 240^\circ, \\ S_6^5 = S_6^{-1} & \text{ — rotație cu } 300^\circ, \text{ adică cu } -60^\circ, \text{ însoțită de oglindire,} \\ S_6^6 = C_1 & \text{ — rotație cu } 360^\circ, \text{ adică cu } 0^\circ. \end{aligned}$$

\* Rotația  $C_2$  cu  $180^\circ$  însoțită de oglindirea  $\sigma_h$  constituie o inversiune, vezi p. 611.

În felul acesta, axei de oglindire-rotatie de ordinul șase îi corespund șase operații; această axă este în același timp o axă obișnuită (de rotație) de ordinul trei. În general, pentru un  $n$  par axa  $S_n$  este în același timp o axă  $C_{\frac{n}{2}}$ . În cazul unui  $n$  par obținem  $n$  operații:

$$S_n, S_n^2 = C_{\frac{n}{2}}, S_n^3, \dots, S_n^{n-2} = C_{\frac{n}{2}}^{-2}, S_n^{n-1} = S_n^{-1}, S_n^n = C_1, \quad (18.19)$$

care formează un grup  $S_n$  de ordinul  $n$ .

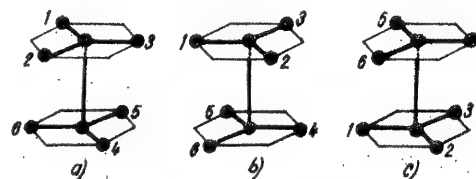


Fig. 18.16. — Axa de oglindire-rotatie  $S_6$  pentru molecula de etan: a — configurație inițială; b — acțiunea rotației  $C_6$ ; c — acțiunea ulterioară a oglinirii  $\sigma_h$ .

În cazul particular  $n = 4$  avem axa  $S_4$ ; operațiile

$$S_4, S_4^2 = C_2, S_4^3 = S_4^{-1} S_4^4 = C_1. \quad (18.20)$$

Pentru  $n = 2$  obținem operația  $S_2$  de rotație cu un unghi de  $180^\circ$  însoțită de oglindire, adică inversiunea  $i$ ; prin urmare, grupul  $S_2$ , format din operațiile  $C_1$  și  $S_2 = i$ , coincide cu grupul  $C_2$ . În general, pentru un  $n$  par și  $\frac{n}{2}$  impar ( $n = 2, 6, 10, \dots$ ;  $\frac{n}{2} = 1, 3, 5, 7, \dots$ ), grupul  $S_n$  conține inversiunea (pentru  $n = 6, S_6^3 = i$ , pentru  $n = 10, S_{10}^5 = i$  ș.a.m.d.). În acest caz, grupul  $S_n$  poate fi notat  $C_{\frac{n}{2}}^i$ , interpretîndu-l ca un grup  $C_{\frac{n}{2}}$  combinat cu o

inversiune. În cazul particular  $n = 6, S_6 = C_{3i}$ . Pentru  $n$  par și  $\frac{n}{2}$  par ( $n = 4, 8, 12, \dots$ ), grupul  $S_n$  nu conține inversiunea (vezi (18.20)).

În cazul unui  $n$  impar,  $S_n^n = \sigma_h$ , axa de oglindire-rotatie reprezintă pur și simplu o combinație între axa de simetrie  $C_n$  și planul de simetrie  $\sigma_h$  și nu este un element de simetrie independent. Dimpotrivă, în cazul unor  $n$  pari, axa  $S_n$  este un element de simetrie independent, care conține axa  $C_n$  de ordinul  $\frac{n}{2}$  ( $C_3$  în cazul axei  $S_6$  și  $C_2$  în cazul axei  $S_4$ ).

Grupul  $S_n$ , ca și grupul  $C_n$ , este abelian. În acest caz, operațiile de simetrie se întâlnesc două câte două (în cazul unui  $n$  par,  $S_n^k$  și  $S_n^{n-k} = (S_n^{-1})^k$ ).

Grupurile  $C_n$  ( $n = 3, 4, 5, \dots$ ) și  $S_n$  ( $n = 4, 6, \dots$ ) sînt grupuri în care se pot încadra în principiu molecule, însă practic, în cazul moleculelor, axele corespunzătoare  $C_n$  și  $S_n$  se combină, de regulă, cu alte elemente de simetrie. La axa de simetrie preferențială se pot adăuga plane de simetrie, centre de simetrie și axe de simetrie de ordinul doi. Vom considera mai întîi grupurile care se obțin atunci cînd se pornește de la o axă de rotație  $C_n$  de ordin  $n$  ( $n \geq 3$ ) căreia i se adaugă, ca și în cazul axei  $C_2$  (vezi mai sus, p. 611), planul  $\sigma_v$ , axa perpendiculară  $C_2$  și planul  $\sigma_h$ .

Dacă la  $C_n$  se adaugă planul  $\sigma_v$  care trece prin axă, mai apar  $n - 1$  plane; numărul total al planelor  $\sigma_v$  este  $n$ , iar aceste plane formează între ele unghiurile  $\frac{2\pi}{2n} = \frac{\pi}{n}$ . În particular, pentru  $n = 3$ , avem trei plane de simetrie:  $\sigma^{(1)}$ ,  $\sigma^{(2)}$  și  $\sigma^{(3)}$ , care formează între ele unghiurile  $\frac{\pi}{3} = 60^\circ$ , pe care le întâlnim la molecula  $\text{NH}_3$  (vezi p. 607 și în special fig. 18.11).

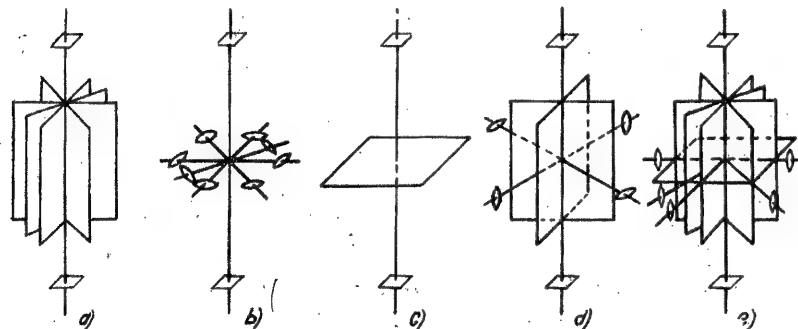


Fig. 18.17. — Grupuri cu axă de simetrie de ordinul al patrulea: a — grupul  $C_{4v}$ ; b — grupul  $D_4$ ; c — grupul  $C_{4h}$ ; d — grupul  $S_{4v} = D_{2d}$ ; e — grupul  $D_{4h}$ .

Pentru  $n = 4$  se obțin patru plane de simetrie, arătate în fig. 18.17 a. Grupul corespunzător de ordinul  $2n$  este format din  $n$  operații (18.16) și  $n$  oglindiri în planele  $\sigma^{(1)}$ ,  $\sigma^{(2)}$ , ...,  $\sigma^{(n)}$  și se notează drept grup  $C_{nv}$ . Pentru  $n = 3$  avem un grup de ordinul șase (18.7). Grupul  $C_n$  ( $n \geq 3$ ) este deja neabelian (vezi (18.9)).

Dacă la  $C_n$  se adaugă o axă perpendiculară de ordinul doi  $C_2$ , mai apar  $n - 1$  axe. Numărul total al unor asemenea axe este  $n$  și ele formează între ele unghiurile  $\frac{2\pi}{2n} = \frac{\pi}{n}$  (vezi fig. 18.17 b pentru cazul  $n = 4$ ,  $\frac{\pi}{4} = 45^\circ$ ). Grupul corespunzător de ordinul  $2n$  este format din  $n$  operații (18.16) și  $n$  rotații în jurul axelor  $C_2^{(1)}$ ,  $C_2^{(2)}$ , ...,  $C_2^{(n)}$  și se notează drept grup  $D_n^*$ . El este un grup neabelian și prin structura sa este perfect analog grupului  $C_{nv}$ .

Din punctul de vedere al teoriei grupurilor abstracte, grupurile  $C_{nv}$  și  $D_n$  sînt identice. Elementele lor se găsesc într-o corespondență biunivocă; aceste grupuri sînt izomorfe. Pentru grupurile izomorfe  $C_{nv}$  și  $D_n$  tabela de grup este de forma (18.11). Putem întocmi tabele analoge și pentru grupurile izomorfe  $C_{nv}$  și  $D_n$  pentru  $n > 3$ .

\* Grupul diedrului, vezi p. 612.

Dacă la  $C_n$  se adaugă un plan perpendicular  $\sigma_h$  (vezi fig. 18.17 c pentru cazul  $n = 4$ ), concomitent cu operațiile  $C_n^k$  ( $k = 1, 2, \dots, n$ ) devin posibile  $n$  operații  $\sigma_h C_n^k$  — rotații însoțite de oglindiri. Se obține un grup de ordinul  $2n$ , care se notează de obicei drept grup  $C_{nh}$ . În cazul unui  $n$  par, el conține operația de inversiune, deoarece o rotație cu  $180^\circ$ , însoțită de o oglindire în planul  $\sigma_h$ , constituie o inversiune (vezi nota de la p. 616) combinarea axei  $C_n$  cu planul  $\sigma_h$  în cazul unui  $n$  par dă centrul de simetrie. Spre deosebire de grupul  $C_{nv}$  și  $D_n$ , grupul  $C_{nh}$ , ca și grupurile  $C_n$  și  $S_n$ , este abelian.

În cazul unor  $n$  pari mai există un grup de ordinul  $2n$ , care se obține prin adăugare la axa de oglindire-rotatie  $S_n$  a unui plan  $\sigma_v$  sau a unei axe perpendiculare  $C_2$ , fapt care conduce la același rezultat. În total apar  $\frac{n}{2}$  plane de simetrie care trec prin axă și formează unghiurile  $\frac{2\pi}{n}$ , cum și  $\frac{n}{2}$  axe perpendiculare  $C_2$ , care împart unghiurile dintre planele de simetrie pe jumătate, așa cum se arată în fig. 18.17 d pentru cazul axei  $S_4$ . Grupul respectiv conține, în afară de operațiile  $S_n^k$  ( $k = 1, 2, \dots, n$ ),  $\frac{n}{2}$  oglindiri în planele  $\sigma_v$  și  $\frac{n}{2}$  rotații cu  $180^\circ$  în jurul axelor  $C_2$ . Acest grup se notează, de obicei,  $S_{nv}$  (sau  $D_{\frac{n}{2}d}$ , vezi mai jos). Pentru  $n = 4$  se obține grupul  $S_{4v}$  ( $D_{2d}$ ), iar pentru  $n = 6$  grupul  $S_{6v}$  ( $D_{3d}$ ). Grupul  $S_{nv}$  este neabelian.

El este izomorf cu grupurile  $C_{nv}$  și  $D_n$ , de care se deosebește prin aceea că în locul axei  $C_n$  există axa  $S_n$ , iar în locul celor  $n$  plane  $\sigma_v$  sau  $n$  axe  $C_2$  există  $\frac{n}{2}$  plane  $\sigma_v$  și  $\frac{n}{2}$  axe  $C_2$  (vezi fig. 18.17 a, b, și d pentru  $n = 4$ ).

Pentru un  $n$  dat, simetrie maximă prezintă grupul de ordinul  $4n$ , care se obține cel mai simplu dacă se pornește de la grupul  $D_n$  de ordinul  $2n$  și se adaugă la axa de simetrie  $C_n$  și la axele perpendiculare  $C_2$  planul  $\sigma_h$ , perpendicular pe axa preferențială  $C_n$ . Apar  $n$  plane de simetrie  $\sigma_v$ , care trec prin axa  $C_n$  (vezi fig. 18.17 e pentru  $n = 4$ ), cărora le corespund  $n$  oglindiri și devin posibile  $n$  operații de rotație însoțite de oglindiri ( $\sigma_h C_n^k$ ). Grupul în cauză se notează cu  $D_{nh}$ . El conține în calitate de subgrupuri toate grupurile de ordinul  $n$  și  $2n$  analizate mai înainte. În felul acesta, pentru un  $n$  dat obținem grupurile

$$\begin{array}{lll} n \text{ par} & \underbrace{C_n, S_n}_{\text{de ordinul } n} & \underbrace{C_{nv}, D_n, C_{nh}, S_{nv}}_{\text{de ordinul } 2n} \quad \underbrace{D_{nh}}_{\text{de ordinul } 4n}; \end{array} \quad (18.21)$$

$$\begin{array}{lll} n \text{ impar} & C_n & \underbrace{C_{nv}, D_n, C_{nh}}_{\text{de ordinul } 2n} \quad \underbrace{D_{nh}}_{\text{de ordinul } 4n} \end{array} \quad (18.22)$$

Trebuie menționat că grupul  $S_{nv}$  se poate obține din grupul  $D_{\frac{n}{2}}$  de ordinul  $2 \cdot \frac{n}{2} = n$  dacă la axa  $C_{\frac{n}{2}}$  și la cele  $\frac{n}{2}$  axe  $C_2$  adăugăm plane care trec prin axa  $C_{\frac{n}{2}}$  și împart unghiurile dintre axele  $C_2$  pe jumătate (planele diagonale  $\sigma_d$ ). Ca urmare, grupul respectiv se notează  $D_{\frac{n}{2}} = D_{n'} = S_{nv}$  unde  $n' = \frac{n}{2}$ . În felul acesta  $S_{4v} = D_{2d}$  și  $S_{6v} = D_{3d}$ . În particular, grupul  $D_{2d}$  se obține din grupul  $D_2$  prin adăugarea unor plane care împart în două unghiurile drepte dintre axele  $C_2^{(a)}$  și  $C_2^{(b)}$  (vezi fig. 18.14 c și 18.17 d); de aceea acest grup se mai notează și cu  $V_d$  ( $D_2 = V$ ). Mai rațional este însă să tratăm grupul  $S_{nv}$  pornind de la axa  $S_n$  de ordinul  $n$ .

În conformitate cu (18.21) obținem în total câte șapte grupuri cu  $n = 4, 6, 8, \dots$  și, în conformitate cu (18.22), câte cinci grupuri cu  $n = 3, 5, 7$ . Pentru  $n = 3, 4$  și  $6$  avem grupurile

$$\left. \begin{array}{l} n=3 \quad C_3, \quad C_{3v}, D_3, C_{3h}, \quad D_{3h} \\ n=4 \quad C_4, S_4, \quad C_{4v}, D_4, C_{4h}, S_{4v} = D_{2d}, D_{4h} \\ n=6 \quad C_6, S_6 = C_{3i}, C_{6v}, D_6, C_{6h}, S_{6v} = D_{3d}, D_{6h} \end{array} \right\} \quad (18.23)$$

Acestea sînt cele nouăsprezece grupuri posibile pentru cristale în afara grupurilor (18.15)\*.

Cazurile-limită (ce se obțin pentru  $n \rightarrow \infty$ ) pentru grupurile (18.21) și (18.22) sînt grupurile de ordin infinit corespunzătoare axei preferențiale de simetrie de ordin infinit, care admite o rotație de orice unghi în jurul ei (vezi p. 81). Astfel, avem grupurile:

$C_\infty$  (cazul-limită al grupului  $C_n$ ) ansamblul oricăror rotații în jurul axei de ordin infinit;

$C_{\infty v}$  (cazul-limită al grupului  $C_{nv}$ ) —  $C_\infty$ , la care se adaugă oglinzirile  $\sigma_v$  într-un număr infinit de plane care trec prin axă;

$D_\infty$  (cazul-limită al grupului  $D_n$ ) —  $C_\infty$ , la care se adaugă rotațiile  $C_2$  în jurul unui număr infinit de axe  $C_2$  perpendiculare pe axă;

$C_{\infty h}$  (cazul-limită al grupului  $C_{nh}$ ) —  $C_\infty$ , la care se adaugă oglinzirile  $\sigma_h$  într-un plan perpendicular pe axă;

$D_{\infty h}$  (cazul-limită al grupurilor  $S_{nv}$  și  $D_{nh}$ ) —  $C_\infty$ , la care se adaugă oglinzirile  $\sigma_v$ , rotațiile  $C_2$  și oglinzirile  $\sigma_h$ .

Menționăm că dintre grupurile considerate grupurile  $C_{nh}$  și  $D_{nh}$  pentru  $n$  par conțin inversiunea (de asemenea grupurile  $S_n$  și  $S_{nv}$  pentru  $n=6, 10, 14, \dots$ ). Dintre grupurile infinite, inversiunea e întâlnită la grupurile  $C_{\infty h}$  și  $D_{\infty h}$ .

Există un număr apreciabil de molecule care au o axă preferențială de simetrie de ordin  $n \geq 3$  și, prin urmare, care aparțin grupurilor respective. Toate moleculele liniare au o axă de simetrie  $C_\infty$  de ordin infinit, de-a lungul căreia sînt situați atomii. În cazul existenței unui centru de simetrie moleculele în cauză aparțin grupului  $D_{\infty h}$ ; în această situație se găsesc moleculele biatomice, formate din atomi identici (mai precis din nuclee identice,

asa-zisele molecule *homonucleare*):  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$  ș.a. m.d., moleculele triatomice liniare simetrice de exemplu  $CO_2$ , și moleculele liniare simetrice formate din patru sau mai mulți atomi, de exemplu  $C_2H_2$ ,  $C_2N_2$ ,  $C_4H_2$  (vezi fig. 18.1, p. 599). În cazul lipsei centrului de simetrie, moleculele liniare aparțin grupului  $C_\infty$ ; din categoria acestor molecule fac parte toate moleculele biatomice, formate din doi atomi diferiți,  $HCl$ ,  $NaH$ ,  $HgH$ ,  $CO$ ,  $NO$ , ș.a.m.d., moleculele triatomice liniare nesimetrice, ca  $HCN$ ,  $OCS$ , moleculele liniare nesimetrice formate din patru sau mai mulți atomi, de exemplu substituții acetilenei de tipul  $C_2HX$  și  $C_2XY$ . Grupurile  $C_\infty$ ,  $D_\infty$  și  $C_{\infty h}$  nu se realizează în cazul moleculelor.

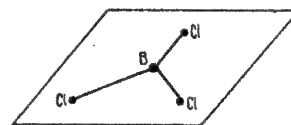


Fig. 18.18. — Molecula trichlorurii de bor.



Fig. 18.19. — Molecula de alen.

Menționăm că simetria  $C_{\infty h}$  e prezentată de un câmp magnetic omogen care se transformă identic în urma unei oglinziri într-un plan perpendicular pe el; un câmp electric omogen se bucură de simetria  $C_{\infty v}$  și se transformă identic în urma unei oglinziri într-un plan paralel cu câmpul (vezi cap. 3, p. 77, și nota de la p. 84).

Moleculele plane care au o axă de simetrie de ordin  $n \geq 3$ , perpendiculară pe planul moleculei aparțin \* practic totdeauna grupului  $D_{nh}$  (deși în principiu ele se pot încadra și în grupul  $C_{nh}$ , cu o simetrie mai joasă). Cazul cel mai important îl constituie molecula de benzen  $C_6H_6$ , tratată în §18.2 (vezi fig. 18.13), care prezintă o simetrie  $D_{6h}$ . Un alt exemplu îl oferă molecula  $BCl_3$ , care are simetria  $D_{3h}$ ; toate cele trei legături B-Cl se găsesc în același plan, iar atomii Cl formează un triunghi echilateral avînd atomul B în centru (fig. 18.18).

Drept exemple de molecule neplane care posedă o axă preferențială de simetrie  $C_n$  de ordin  $n \geq 3$ , pot servi moleculele de amoniac  $NH_3$  (vezi fig. 18.11, p. 607), cu simetria  $C_{3v}$ , și de etan  $C_2H_6$  (fig. 18.16), cu simetria  $S_{6v} = D_{3d}$  (în afară de axa  $S_6$  există trei plane verticale de simetrie  $\sigma_v$  și trei axe orizontale  $C_2$  care împart unghiurile dintre ele pe jumătate). Alte exemple le oferă molecula de alenă  $C_3H_4$  (fig. 18.19, simetria  $S_{4v} = D_{2d}$ ), moleculele ciclice  $C_3H_6$ ,  $C_4H_8$ ,  $C_5H_{10}$  și  $C_6H_{12}$  (fig. 18.20 a, b, c și 18.14 d, simetria  $D_{3h}$ ,  $D_{4h}$ ,  $D_{5h}$  și  $S_{6v} = D_{3d}$ ).

În toate moleculele considerate și care au o axă de simetrie preferențială de ordin finit  $n \geq 3$ , se întîlnesc atomi echivalenți, distanțe (legături) echivalente și unghiuri echivalente. Cele mai tipice pentru axa  $C_n$  de ordin  $n$  sînt ansamblurile de  $n$  mărimi echivalente, de exemplu în cazul  $NH_3$  trei atomi N, trei legături N-H și trei unghiuri H-N-H (vezi p. 607) și pentru  $C_6H_6$  șase atomi C, șase atomi H, șase legături C-C și șase legături

\* Ele nu pot avea o axă  $C_n$  de ordin  $n \geq 3$  situată în planul moleculei.

C—H (vezi p. 608). Pentru grupurile  $C_{nv}$  și  $S_{2n}$  de ordin  $2n$  sînt posibile ansamblurile de  $2n$  mărimi echivalente, iar pentru grupul  $D_{nh}$  de ordin  $4n$  ansamblurile de  $2n$  și  $4n$  mărimi. De exemplu, pentru ciclopentan (grupul  $D_{5h}$ ,  $4n=20$ ) există 10 atomi echivalenți H, 10 legături echivalente C—H și 20 de unghiuri echivalente C—C—H (fig. 18.20 c).

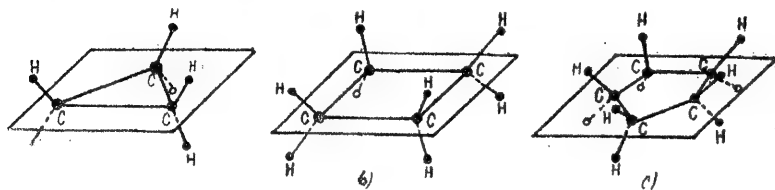


Fig. 18.20. — Molecule ciclice: a — ciclopropan; b — ciclobutan; c — ciclopentan.

Pentru moleculele cu o axă preferențială de simetrie de ordin  $n \geq 3$  și care aparțin grupurilor neabeliene  $C_{nv}$ ,  $D_n$ ,  $S_{2n}$  și  $D_{nh}$  (grupurile  $C_n$ ,  $S_n$  și  $C_{nh}$  sînt abeliene), o importanță considerabilă o are existența *elementelor echivalente de simetrie* plane de simetrie  $\sigma_v$  și axe de simetrie  $C_2$  — care se transformă unul în altul în urma efectuării rotațiilor în jurul axei preferențiale  $C_n$ . De exemplu, în cazul moleculei  $NH_3$ , în urma rotațiilor se transformă unul în altul trei plane  $\sigma^{(1)}$ ,  $\sigma^{(2)}$ , și  $\sigma^{(3)}$  (vezi fig. 18.11). Împărțirea operațiilor de simetrie în clase de operații echivalente este legată de existența elementelor echivalente de simetrie. Din aceeași clasă fac parte operațiile de simetrie echivalente — operațiile de simetrie de același fel care pot fi transformate una în alta cu ajutorul rotațiilor sau oglinzilor. Asemenea operații echivalente sînt operațiile de oglindire în plane echivalente și operațiile de rotație cu  $180^\circ$  în jurul axelor echivalente. Din rîndul operațiilor de aceeași clasă fac parte pentru grupurile considerate, perechile de rotații în jurul axei preferențiale cu unghiurile  $\varphi$  și  $-\varphi$  (de exemplu rotațiile  $C_3$  cu  $120^\circ$  și  $C_3^{-1} = C_3^{-1}$  cu  $-120^\circ$  pentru grupul  $C_{3v}$ ). Într-adevăr, cu ocazia oglinzirii în planul  $\sigma_v$ , rotația de un unghi  $\varphi$  se transformă într-o rotație de un unghi  $-\varphi$  (fig. 18.21); exact aceeași acțiune o are și rotația cu  $180^\circ$  în jurul axei  $C_2$  perpendiculară pe axa  $C_n$ . Operația de oglindire în planul  $\sigma_h$ , oglindirea în centrul de simetrie  $i$ ,

rotația cu  $180^\circ$  în jurul axei preferențiale  $C_n$  de ordin par (operația  $C_n^2$ ) și, în sfîrșit, operația identică formează clase distincte. Într-adevăr fiecare dintre aceste operații reprezintă o operație de un tip aparte și grupul nu poate conține decît o singură operație de acest fel.

Pentru grupul  $C_{3v}$  avem trei clase de operații: clasa rotațiilor  $C_3$  și  $C_3^{-1} = C_3^{-1}$ , clasa oglinzilor  $\sigma_v^{(1)}$ ,  $\sigma_v^{(2)}$ ,  $\sigma_v^{(3)}$  și clasa operației identice  $C_1$ . Pe scurt, aceasta se scrie sub forma (cifra indică numărul operațiilor din clasă)

$$622 \quad \text{grupul } C_{3v} \quad 2C_3, 3\sigma_v, C_1. \quad (18.24)$$

Numărul claselor de operații reprezintă o caracteristică importantă a grupului. Pentru grupurile abeliene, fiecare operație din grup formează o clasă aparte și de aceea numărul claselor este pur și simplu egal cu ordinul grupului. Drept exemplu poate servi grupul  $D_{2n}$ , tratat în paragraful precedent, caz în care am avut de-a face cu opt operații (18.13) dintre care

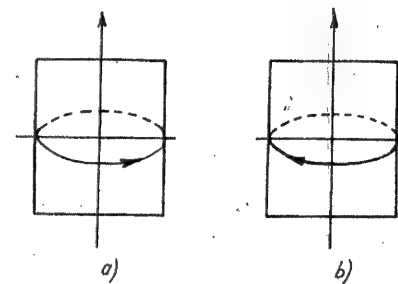


Fig. 18.21. — Rotații echivalente: a — rotație  $C_\varphi$ ; b — rotație  $C_\varphi^{-1}$ .

fiecare corespunde unui element de simetrie care rămîne neschimbat față de operațiile grupului (operația identică corespunde axei de ordinul unu) și nu se poate transforma într-o altă operație.

Menționăm că pentru grupurile  $C_n$ ,  $C_{nh}$  și  $S_n$ , pentru care nu există oglinziri  $\sigma_v$  în plane verticale și rotații  $C_2$  în jurul unor axe orizontale, operațiile de rotație cu un unghi  $\varphi$  și cu un unghi  $-\varphi$  nu se transformă una în alta și de aceea formează clase separate. Ca urmare, numărul claselor pentru aceste grupuri este egal cu ordinul grupului, așa cum se întîmplă pentru toate grupurile abeliene.

Noțiunea de clasă de elemente reprezintă una dintre noțiunile importante din teoria grupurilor, care se formulează matematic în felul următor: elementele  $a$  și  $b$  din grup fac parte din aceeași clasă dacă există un alt element  $c$  al grupului, așa încît

$$b = cac^{-1}. \quad (18.25)$$

Elementele  $a$  și  $b$  se numesc în acest caz conjugate. Pentru grupurile abeliene,  $ca=ac$  și, prin urmare,  $b=cac^{-1}=acc^{-1}=a$ , de unde rezultă că fiecare element este conjugat doar cu sine însuși și, prin urmare, formează o clasă aparte. Dimpotrivă, în cazul grupurilor neabeliene există elemente  $a$  și  $c$  pentru care  $ca \neq ac$  și, prin urmare,  $cac^{-1} \neq a$ , adică este egal cu un alt element al grupului. De aceea pentru grupurile neabeliene există clase formate din cel puțin două elemente. Ca urmare, în aceste cazuri numărul claselor este totdeauna mai mic decît ordinul grupului.

În cazul grupului  $C_{3v}$ , împărțirea operațiilor de simetrie în clase se face cu ușurință pornind de la relațiile (18.8) — (18.10). Înmulțind  $\sigma^{(3)} = C_3 \sigma^{(1)}$  la dreapta cu  $C_3^{-1}$ , obținem  $\sigma^{(3)} C_3^{-1} = C_3 \sigma^{(1)} C_3^{-1} = \sigma^{(2)}$ ; înmulțind  $\sigma^{(1)} = C_3 \sigma^{(2)}$  la dreapta cu  $C_3^{-1}$ , obținem  $\sigma^{(1)} C_3^{-1} = C_3 \sigma^{(2)} C_3^{-1} = \sigma^{(3)}$ ; prin urmare  $\sigma^{(1)}$ ,  $\sigma^{(2)}$  și  $\sigma^{(3)}$  aparțin aceleiași clase. În mod analog, înmulțind  $\sigma^{(2)} = \sigma^{(1)} C_3$  cu  $\sigma^{(1)-1} = \sigma^{(1)}$ , obținem  $\sigma^{(2)} \sigma^{(1)} = \sigma^{(1)} C_3 (\sigma^{(1)})^{-1} = C_3^{-1}$ , adică  $C_3$  și  $C_3^{-1}$  aparțin de asemenea aceleiași clase. Operația identică formează o clasă ca atare (pentru elementul-unitate pentru oricare  $a$ ,  $aaa^{-1} = eaa^{-1} = e$ ). Am ajuns astfel la rezultatul care coincide cu cel obținut mai înainte (vezi (18.24)).

## § 18.5. GRUPURI PUNCTUALE DE SIMETRIE ÎNALTĂ

Grupurile punctuale de simetrie înaltă, din categoria cărora fac parte moleculele cu câteva axe de simetrie de ordin  $n \geq 3$ , corespund simetriei a trei tipuri de poliedre regulate: simetria tetraedrului (poliedru regulat cu patru fețe), simetria octaedrului (poliedru regulat cu opt fețe) și simetria icosaedrului (poliedru regulat cu douăzeci de fețe). Aceste poli-

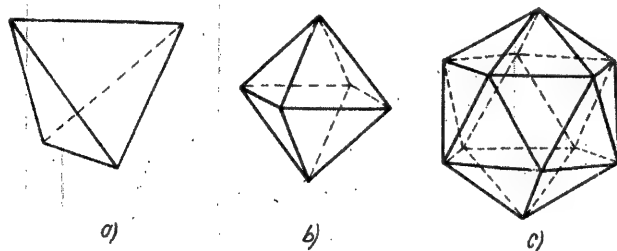


Fig. 18.22. — Poliedre regulate; a — tetraedru; b — octaedru; c — icosaedru.

edre sînt arătate în figura (18.22). Tetraedrul și octaedrul au axe de simetrie de ordinul doi, trei și patru, iar icosaedrul axe de simetrie de ordinul doi, trei și cinci. Nu se cunosc decît molecule cu o simetrie tetraedrică sau octaedrică, de aceea vom trata mai pe larg grupurile tetraedrului și octaedrului și doar vom aminti pe cel al icosaedrului.

Simetria octaedrului coincide cu simetria cubului, iar simetria tetraedrului se obține cu ușurință din simetria cubului, lăsînd deoparte unele elemente de simetrie; pentru acest motiv vom trata grupurile tetraedrului și octaedrului — grupuri cubice — pornind de la simetria cubului. Tetraedrul se obține dacă fixăm patru puncte în vîrfurile cubului care nu au muchii comune (fig. 18.23 a), iar octaedrul dacă fixăm șase puncte în centrele fețelor cubului (fig. 18.23 b).

Cubul prezintă trei axe echivalente de simetrie:  $C_4^{(x)}$ ,  $C_4^{(y)}$ ,  $C_4^{(z)}$ , de ordinul patru, care trec prin centrele fețelor, patru axe echivalente de simetrie:  $C_3^{(1)}$ ,  $C_3^{(2)}$ ,  $C_3^{(3)}$ ,  $C_3^{(4)}$ , care trec prin vîrfurile opuse, și șase axe echivalente de simetrie:  $C_2^{(1)}$ ,  $C_2^{(2)}$ ,  $C_2^{(3)}$ ,  $C_2^{(4)}$ ,  $C_2^{(5)}$ ,  $C_2^{(6)}$ , de ordinul doi, care trec prin mijloacele muchiilor opuse (fig. 18.24 a, b, c).

Grupul format din ansamblul rotațiilor corespunzătoare în jurul celor trei axe  $C_4$  (șase rotații echivalente  $C_4$  și  $C_4^3 = C_4^{-1}$  și trei rotații echivalente  $C_2$ ), în jurul a patru axe  $C_3$  (opt rotații echivalente  $C_3$  și  $C_3^2 = C_3^{-1}$ ) și în jurul a șase axe  $C_2$  (șase rotații echivalente  $C_2$ ) se notează

drept grup  $O$ . Ordinul acestui grup este 24. Toate operațiile de simetrie se împart în cinci clase:

$$\text{grupul } O \quad C_1, 6C_4, 3C_2, 8C_3, 6C_2. \quad (18.26)$$

În afară de axe de simetrie, cubul mai are trei plane de simetrie echivalente perpendiculare pe axele  $C_4$ , șase plane de simetrie care trec

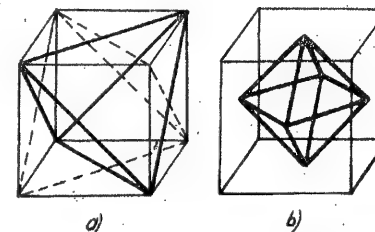


Fig. 18.23. — Poliedre regulate înscrise în cub: a — tetraedru; b — octaedru.

prin muchiile opuse și un centru de simetrie. Adăugarea la operațiile de rotație a operațiilor de oglindire, cum și a operațiilor care se obțin cu această ocazie, de rotație însoțite de oglindire (axe de rotație  $C_3$  de ordinul trei devin axe de rotație-oglindire  $S_6$  de ordinul șase), conduce la for-

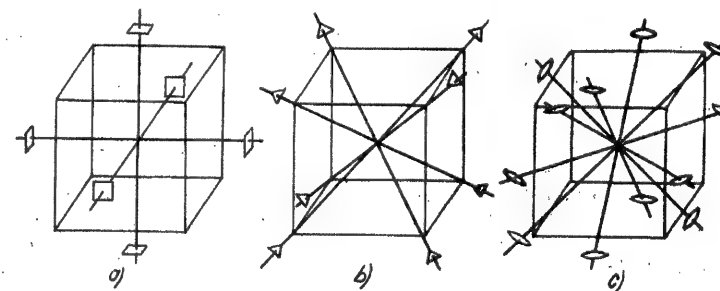


Fig. 18.24. — Axele de simetrie ale cubului: a — trei axe  $C_4$ ; b — patru axe  $C_3$ ; c — șase axe  $C_2$ .

marea grupului  $O_h$ , avînd ordinul 48, care conține inversiunea. Acest grup corespunde simetriei totale a cubului. Grupurile  $O$  și  $O_h$  reprezintă grupurile octaedrice posibile.

Simetria tetraedrului este mai joasă decît simetria octaedrului. Pentru tetraedru se păstrează patru axe  $C_3$  de ordinul trei, care trec prin vîrfurile opuse ale cubului (vezi fig. 18.23 a și 18.24 b), iar trei axe  $C_2$  de ordinul patru se transformă în axe  $C_2$  de ordinul doi. Ansamblul rotațiilor

ilor corespunzătoare în jurul axelor  $C_3$  și  $C_2$  formează grupul  $T$ , format din  $C_1$ , patru rotații echivalente  $C_2$ , patru rotații echivalente  $C_3 = C_3^{-1}$  și trei rotații echivalente  $C_2$ . Ordinul grupului este 12 și operațiile de simetrie care îl formează se împart în patru clase:

$$\text{grupul } T \quad C_1, 4C_2, 4C_3^{-1}, 3C_2. \quad (18.27)$$

La acest grup  $T$ , format din rotații, putem adăuga oglindirile în trei plane perpendiculare pe axele  $C_2$ ; devin posibile inversiunea și rotațiile însoțite de oglindiri în jurul axelor  $C_3$ , care se transformă în axe  $S_6$ . Se obține grupul  $T_h$ , format din 24 de operații.

Adăugînd la grupul  $T$  șase oglindiri în plane care trec prin muchiile opuse ale cubului, obținem grupul  $T_d$ , format și el din 24 de operații. Grupul  $T_d$  conține, în afara rotațiilor și oglindirilor, șase rotații echivalente, însoțite de oglindiri în jurul a trei axe  $C_2$ , care devin axe de rotație-oglindire  $S_6$  de ordinul patru. Tocmai o astfel de simetrie prezintă tetraedrul. El se transformă identic atât în urma rotațiilor și a oglindirilor, cît și în urma aplicării operațiilor  $S_4$  și  $S_4^3 = S_4^{-1}$  de rotație însoțită de oglindire (numărul unor asemenea operații echivalente este șase). Într-adevăr, tetraedrul reprezentat în figura 18.23 *a* se transformă identic cu ocazia rotației în jurul axei verticale cu  $90^\circ$  (poziția rotită a tetraedrului este arătată punctat), însoțită de oglindire în plan orizontal.

Cele 24 de operații ale grupului  $T_d$  se împart în cinci clase (toate cele opt rotații  $C_3$  și  $C_3^{-1}$  în jurul celor patru axe  $C_3$  sînt echivalente, ca și în cazul grupului  $O^*$ ):

$$\text{grupul } T_d \quad C_1, 8C_3, 3C_2, 6S_4, 6\sigma. \quad (18.28)$$

Grupurile  $T$ ,  $T_h$  și  $T_d$  reprezintă grupuri tetraedrice posibile. În total obținem cinci grupuri cu simetrie cubică:

$$T, T_h, T_d, O, O_h. \quad (18.29)$$

Simetria icosaedrului se caracterizează prin șase axe  $C_5$  de ordin cinci, zece axe  $C_3$  de ordinul trei și 15 axe  $C_2$  de ordinul doi. Grupul corespunzător este format din 60 de operații de rotații și se notează drept grup  $I$ . Asocierea planelor de simetrie duce la apariția grupului  $I_h$ , format din 120 de operații, inclusiv inversiunea. În felul acesta sînt posibile două grupuri icosaedrice:

$$I, I_h. \quad (18.30)$$

Pentru cristale sînt posibile grupurile cubice (18.29), însă nu se pot realiza grupurile icosaedrice (18.30).

Grupurile (18.29) aparțin sistemului cristalin cubic, de aceea ele poartă denumirea de grupuri cubice. Ele sînt posibile în cazul cristalelor, deoarece conțin axe numai de ordinul doi, trei și patru; imposibilitatea realizării grupurilor (18.30) în cazul cristalelor este legată de prezența în aceste grupuri a unor axe de ordinul cinci (vezi sfîrșitul § 18.2, p. 610).

\* Grupurile  $T_d$  și  $O$  sînt izomorfe.

Pentru molecule, cele mai importante sînt grupurile  $O_h$  și  $T_d$ . Grupului  $O_h$  îi aparțin molecule ca  $SF_6$  și  $UF_6$  (fig. 18.25, *a*, *b*) în care atomii de fluor se așază de-a lungul a trei axe de simetrie perpendiculare între ele. Deosebit de importante sînt cazurile de simetrie  $T_d$ . Simetria  $T_d$  (simetrie tetraedrică) e prezentată de molecula de metan  $CH_4$  și de substituiții acestuia de tipul  $CX_4$ . Grupului  $T_d$  îi aparțin și molecule mai complicate, cu structură tetra-

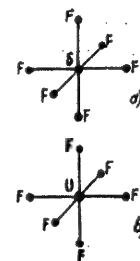


Fig. 18.25. — Molecule cu simetrie octaedrică; *a* — hexafluorură de sulf; *b* — hexafluorură de uraniu.

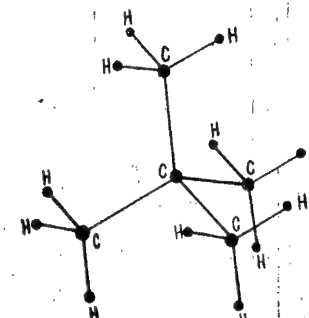


Fig. 18.26. — Molecula de tetrametilmetan.

edrică, cum ar fi, de exemplu, molecula de tetrametilmetan  $C(CH_3)_4$  (fig. 18.26), în care atomul central de carbon este legat de patru grupuri  $CH_3$  dispuse simetric. Au simetrie  $T_d$ , de asemenea, moleculele anorganice, cum ar fi, de exemplu,  $SiCl_4$ ,  $GeH_4$ ,  $TiCl_4$ .

În toate moleculele care aparțin grupurilor cu simetrie cubică există atomi echivalenți, legături echivalente și unghiuri echivalente. Sînt tipice ansamblurile de 4, 6 și 12 mărimi echivalente, de exemplu patru legături C—H și șase unghiuri H—C—H pentru metan și patru legături C—C și 12 legături C—H pentru tetrametilmetan. Un rol deosebit de important îl joacă echivalența celor patru legături simple ale atomului de carbon cu alți atomi, care reprezintă rezultatul distribuției tetraedrice a densității electronice în jurul acestui atom (vezi cap. 26, p. 949).

## § 18.6. CONCLUZII GENERALE CU PRIVIRE LA SIMETRIA MOLECULELOR

Ca urmare a considerării grupurilor punctuale obținem clasificarea lor, prezentată în tabela 18.1. În tabelă sînt incluse și grupurile punctuale cu simetrie maximă posibilă, corespunzătoare simetriei sferice (simetria sferei). Sfera are un număr infinit de axe de simetrie de ordin infinit care trec prin centru și ansamblul tuturor rotațiilor posibile în jurul acestor axe for-



Tabela 18.1:  
Clasificarea grupurilor punctuale

Felul grupurilor	Axele de simetrie	Grupuri punctuale	Observații	Tensorul polarizabilității
Grupuri cu simetrie joasă	Ordinul $n \leq 2$	$C_1$ (1) $C_2$ (2) $C_3$ (3) $C_4$ (4) $C_5$ (5) $C_6$ (6) $C_{2v}$ (4) $C_{3v}$ (6) $C_{4v}$ (8) $C_{6v}$ (12) $C_{2h}$ (4) $C_{3h}$ (6) $C_{4h}$ (8) $C_{6h}$ (12) $C_{\infty v}$	Idem	$a_x \neq a_y \neq a_z$
Grupuri cu simetrie medie	O singură axă de ordinul $n \geq 3$	$S_2 = C_2$ (2) $S_4$ (4) $S_6$ (6) $S_{2n}$ (2n) $D_2$ (4) $D_3$ (6) $D_4$ (8) $D_6$ (12) $D_{2d}$ (8) $D_{3d}$ (12) $D_{4d}$ (16) $D_{6d}$ (24) $S_{2n} = D_{2n}$ (2n) $S_{4n} = D_{4n}$ (4n) $S_{6n} = D_{6n}$ (6n) $C_{2n}$ (2n) $C_{3n}$ (3n) $C_{4n}$ (4n) $C_{6n}$ (6n) $C_{\infty h}$	Idem	$a_x = a_y \neq a_z$
Grupuri cu simetrie înaltă	Câteva axe de ordinul $n \geq 3$	$T$ (12) $O$ (24) $I$ (60) $T_d$ (24) $O_h$ (48) $I_h$ (240) $[C_{\infty h}]$ $[D_{\infty}]$ $[C_{\infty}]$ $[I_{\infty}]$	Idem	$a_x = a_y = a_z$
Momentul de dipol		$P \neq 0$ $P = 0$ $P \neq 0$ $P = 0$ $P = 0$ $P = 0$		

Grupurile luate în paranteze patrate nu se pot realiza în cazul moleculelor.

mează grupul rotațiilor tridimensionale (vezi p. 83), notat cu  $\pi_{\infty}$ . Adăugând la acest grup planele de simetrie care trec prin centru, obținem grupul rotațiilor tridimensionale însoțite de ogindiri (grupul ortogonal complet), notat cu  $\pi_{\infty h}$ , care conține inversiunea. Au simetrie  $\pi_{\infty h}$  atomii.

Pentru fiecare grup punctual este indicat ordinul respectiv. Modul de întocmire al tabelului permite o comparație ușoară între grupurile de complexitate diferită. Primele două coloane corespund grupurilor  $C_n$  și  $S_n$ , următoarea coloană grupurilor  $C_{nh}$ . În coloana grupurilor diedrului, care conțin numai rotații, sunt incluse și grupurile  $T$ ,  $O$ ,  $I$  și  $\pi_{\infty}$ , care și ele conțin numai rotații. Urmează apoi grupurile pentru care există plane care împart pe jumătate unghiurile dintre axele de ordinul doi. În sfârșit, ultimele două coloane corespund grupurilor  $C_{nh}$  și  $D_{nh}$ . În tabelă sunt indicate grupurile posibile pentru cristale. Numărul lor total este 32 (vezi p. 610).

Grupurile cu simetrie minimă și grupurile  $C_n$ ,  $S_n$ ,  $C_{nh}$  pentru  $n \geq 3$  sunt abeliene, toate celelalte grupuri sunt neabeliene și pentru moleculele corespunzătoare sunt posibile tipuri degenerare de simetrie (vezi p. 85 și p. 610). Dintre grupurile abeliene, pentru grupurile cu simetrie inferioară se obțin numai tipuri nedegenerate de simetrie, iar pentru grupurile  $C_n$ ,  $S_n$  și  $C_{nh}$  pentru  $n \geq 3$  sunt posibile tipuri dublu degenerare de simetrie de un tip aparte (tipuri de simetrie distinct-degenerate, vezi p. 616, și amănunte în cap. 22, p. 785).

O importanță deosebită pentru molecule și cristale prezintă existența centrului de simetrie. Așa cum am văzut, în cazul sistemelor atomice cu un centru de simetrie, adică aparținând grupurilor punctuale care conțin inversiunea, stările se împart în pare și impare (vezi p. 86) și are loc o interdicție alternativă (vezi p. 135)\*. Grupurile care conțin inversiunea și din categoria cărora fac parte sistemele cu centru de simetrie sunt trecute în tabela 18.1 cu caracter de grase. Astfel avem grupurile  $C_{nh}$  și  $D_{nh}$  (pentru  $n$  par),  $S_n$  și  $S_{2n}$  (pentru  $n$  par și  $\frac{n}{2}$  impar),  $T_h$ ,  $O_h$ ,  $I_h$ ,  $C_{\infty h}$ ,  $D_{\infty h}$ ,  $\Pi_{\infty h}$ . Printre grupurile posibile, pentru cristale avem 11 asemenea grupuri. Este important de observat că centrul de simetrie lipsește în cazul moleculelor aparținând grupurilor  $C_{nh}$ ,  $D_{nh}$  (pentru  $n$  impar),  $T_d$  și  $C_{\infty v}$ ; o serie de exemple de asemenea molecule a fost dată în paragrafele precedente.

O caracteristică destul de importantă a moleculei este momentul ei de dipol. Moleculele pentru care momentul de dipol respectiv este nul nu pot prezenta spectre de rotație pură în absorbție și emisie (vezi § 17.6, p. 583). În cazul lipsei momentului de dipol, moleculele biatomice nu pot avea nici spectre de vibrație în absorbție și emisie (vezi tot acolo, p. 582). Existența sau lipsa momentului de dipol este legată direct de simetria moleculei. Pentru molecule care se bucură de simetrie și care au un moment de

\* Conform acestei interdicții, tranzițiile permise pentru radiația de dipol sunt interzise pentru radiațiile magnetice și de cvadripol și invers. În cazul spectrelor Raman, regulile de selecție sunt aceleași ca și pentru radiația de cvadripol. Aceasta conduce la o interdicție alternativă pentru spectrele de vibrație, cele infraroșii și cele Raman (vezi cap. 23, p. 810).

dipol, direcția acestuia din urmă este determinată integral sau parțial tocmai de această simetrie.

Momentul de dipol al moleculei nu trebuie să varieze în cazul efectuării operațiilor de simetrie care transformă molecula identic. În cazul lipsei simetriei (grupul  $C_1$ ), momentul în cauză poate fi orientat în mod arbitrar. În cazul în care există numai plane de simetrie (grupul  $C_s$ ), el trebuie să se găsească într-un asemenea plan. În cazul existenței unei axe de simetrie de rotație (grupurile  $C_n$  și  $C_{nv}$ , inclusiv grupul  $C_{\infty v}$ ), el trebuie să fie orientat de-a lungul acestei axe de simetrie. Numai pentru aceste grupuri momentul de dipol rămâne neschimbat față de toate operațiile de simetrie ale grupului și poate fi diferit de zero. Pentru toate celelalte grupuri, momentul de dipol trebuie să fie nul, deoarece aceste grupuri conțin operații de simetrie care modifică direcția momentului de dipol.

Într-adevăr, în cazul în care există două sau mai multe axe de simetrie, momentul de dipol, orientat după una dintre axe, își modifică orientarea în cazul în care se efectuează o rotație în jurul unei alte axe. Aceasta condiționează egalitatea cu zero a momentului de dipol pentru grupurile  $D_n$ ,  $S_{2n}$ ,  $T$ ,  $O$ ,  $I$  și  $\Pi_{\infty}$ . Dacă există o singură axă preferențială, atunci, cu ocazia aplicării operațiilor  $\sigma_h$  și  $S_n = \sigma_h C_n$ , momentul de dipol, orientat în virtutea simetriei de-a lungul acestei axe, își inversează semnul. Prin urmare, el trebuie să fie egal cu zero pentru grupurile  $C_{nh}$  și  $S_n$ . În sfârșit, momentul de dipol orientat într-un mod arbitrar își modifică semnul cu ocazia inversiunii, prin urmare el este nul în cazul existenței unui centru de simetrie, în particular în cazul grupului  $C_i$ . Egalitatea cu zero a momentului de dipol pentru grupurile cu simetrie maximă  $D_{nh}$ ,  $T_h$ ,  $O_h$ ,  $I_h$  și  $\Pi_{\infty h}$  rezultă din faptul că ele includ în calitate de subgrupuri grupuri pentru care momentul de dipol este nul chiar pentru simetrii mai joase.

În partea de jos a tabelii 18.1 s-a menționat grupurile pentru care momentul de dipol  $P$  este diferit de zero ( $P \neq 0$ ) și pentru care este egal cu zero ( $P = 0$ ).

O altă caracteristică importantă a moleculei este polarizabilitatea ei, descrisă de tensorul simetric al polarizabilității  $\alpha_{\beta\gamma}$  ( $\beta, \gamma = x, y, z$ ), având componentele

$$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}, \alpha_{xy} = \alpha_{yx}, \alpha_{yz} = \alpha_{zy}, \alpha_{zx} = \alpha_{xz} \quad (18.31)$$

(vezi § 17.7). Existența simetriei impune anumite condiții tensorului de polarizabilitate.

În cazul în care moleculele au câteva axe de simetrie de ordin  $n \geq 3$ , componentele diagonale ale tensorului sînt aceleași, iar cele nediagonale nule. Axele  $x, y, z$ , pentru oricare orientare, sînt axe principale de polarizabilitate. Notînd polarizabilitățile principale prin  $\alpha_x, \alpha_y$  și  $\alpha_z$ , avem

$$\alpha_x = \alpha_y = \alpha_z = \alpha \text{ (cîteva axe de simetrie de ordinul } n \geq 3). \quad (18.32)$$

În cazul existenței unei axe preferențiale de simetrie de ordin  $n \geq 3$  (dacă se alege această axă drept axă  $z$ ), componentele  $\alpha_{xx}$  și  $\alpha_{yy}$  sînt egale între ele, iar componentele nediagonale se anulează, adică axele  $x, y, z$  sînt axe principale de polarizabilitate, iar  $\alpha_{xx} = \alpha_x$ ,  $\alpha_{yy} = \alpha_y$  și  $\alpha_{zz} = \alpha_z$  reprezintă polarizabilitățile principale. Avem

$$\alpha_x = \alpha_y \neq \alpha_z \text{ (o axă de simetrie de ordinul } n \geq 3). \quad (18.33)$$

În sfîrșit, în cazul în care există numai axe de simetrie de ordin  $n \leq 2$ , componentele diagonale, în general vorbind nu sînt egale între ele. Alegînd axele  $x, y, z$  drept axe principale de polarizabilitate, avem

$$\alpha_x \neq \alpha_y \neq \alpha_z \text{ (axe de simetrie de ordinul } n \leq 2). \quad (18.34)$$

Observăm că, în conformitate cu cele trei tipuri de grupuri punctuale, tensorul polarizabilității poate fi și el de trei tipuri.

Reprezentînd tensorul polarizabilității cu ajutorul elipsoidului de polarizabilitate (vezi § 17.7, p. 593), obținem în cazul (18.32) o sferă, în cazul (18.33) un elipsoid de rotație și în cazul (18.34) un elipsoid cu toate cele trei semiaxe diferite.

Rezultatele arătate mai sus se obțin din condiția de invarianță a tensorului polarizabilității, adică din condiția conform căreia tensorul polarizabilității nu trebuie să se modifice în urma aplicării operațiilor de simetrie. În cazul simetriei cubice există trei axe echivalente perpendiculare între ele, ceea ce conduce la (18.32) (același rezultat se obține și pentru grupul icosaedricului). În cazul în care există o axă preferențială de simetrie de ordin  $n \geq 3$ , o dată cu efectuarea rotațiilor în jurul acestei axe, coordonatele  $x$  și  $y$  se transformă între ele, fapt care conduce la relațiile  $\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$ , adică la (18.33). În cazul lipsei unor axe de simetrie de ordin  $n \geq 3$  nu există cauze care să determine egalitatea a două sau a tuturor celor trei axe principale de polarizabilitate; de aceea, în general vorbind, au loc relațiile (18.34). Menționăm că în virtutea simetriei, pentru toate grupurile avînd o axă de simetrie  $C_2$  de ordinul doi, una dintre axele principale ale tensorului polarizabilității coincide cu această axă, iar pentru grupurile  $C_{2v}$ ,  $D_2$  și  $D_{2h}$  și alte două axe principale sînt orientate într-un mod bine determinat; în cazul grupului  $C_{2v}$  ele sînt situate în planele  $\sigma_v$ , iar în cazul grupurilor  $D_2$  și  $D_{2h}$  ele coincid cu două din axele  $C_2$ , perpendiculare pe axa inițială  $C_2$ .

În cele ce urmează vom utiliza frecvent clasificarea moleculelor după apartenența lor față de grupurile punctuale, arătate în tabelul 18.1\*. În particular, în capitolul următor, studiindu-se rotația moleculelor, se va utiliza clasificarea generală a moleculelor după existența axelor de simetrie de ordin  $n \leq 2$ , a unei axe preferențiale de simetrie de ordin  $n \geq 3$  sau a mai multor axe preferențiale de simetrie de ordin  $n \geq 3$ , adică după apartenența moleculelor la grupurile de simetrie joasă, medie sau înaltă.

\* Moleculele nu pot aparține grupurilor ale căror simboluri sînt trecute în paranteze pătrate.

## Rotația moleculelor și spectrele de rotație

### § 19.1. CARACTERIZAREA GENERALĂ A ROTAȚIEI MOLECULELOR

Caracteristica principală a unei molecule în rotație, privită în prima aproximație ca un corp rigid (vezi § 17.4 p. 570), o constituie *momentele ei de inerție* față de un sistem de coordonate solidar legat cu molecula (fig. 17.4 a și b). Axele  $x, y, z$  ale acestui sistem se aleg în așa fel, încît să reprezinte *axe principale de inerție*. Atunci cele trei momente de inerție  $I_x, I_y, I_z$  ale unei molecule  $N$ -atomice, luate față de axe principale (momentele principale de inerție\*), sînt

$$\left. \begin{aligned} I_x &= \sum_{i=1}^N M_i (y_i^2 + z_i^2), \\ I_y &= \sum_{i=1}^N M_i (z_i^2 + x_i^2), \\ I_z &= \sum_{i=1}^N M_i (x_i^2 + y_i^2), \end{aligned} \right\} \quad (19.1)$$

unde  $M_i$  sînt masele nucleelor, iar  $x_i, y_i, z_i$  coordonatele lor într-un sistem de coordonate mobil a cărui origine coincide cu centrul de greutate al moleculei.

În felul acesta, momentul de inerție față de axa principală dată este egal cu suma produselor maselor nucleelor prin pătratele distanțelor lor față de această axă. Se admite că așezarea nucleelor este fixă, corespunzătoare configurației de echilibru a moleculei, în conformitate cu modul de tratare a moleculei drept corp rigid. Un asemenea studiu reprezintă, de fapt, o aproximație fizică destul de bună atunci cînd amplitudinile vibrațiilor nucleelor față de pozițiile de echilibru sînt suficient de mici.

De exemplu, pentru molecula de apă  $H_2O$ , care aparține grupului punctual  $C_{2v}$  și care are forma unui triunghi echilateral (vezi cap. 18, p. 605) cu distanța  $r_{HH} = 0,9584 \text{ \AA} = 0,9584 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$  între nucleele atomilor

\* În cele ce urmează vom vorbi totdeauna despre momente de inerție ale moleculei, înțelegînd prin aceasta momentele principale de inerție.

de hidrogen (adică între protoni) și unghiul  $\alpha_{\text{HOH}} = 104^\circ 27'$  între legături (vezi fig. 19.1),

$$\left. \begin{aligned} I_o &= M_H y_1^2 + M_H y_2^2 + M_O y_3^2 = 1,024 \cdot 10^{-40} \text{ g.cm}^2, \\ I_y &= M_H x_1^2 + M_H x_2^2 = 1,921 \cdot 10^{-40} \text{ g.cm}^2, \\ I_z &= M_H (x_1^2 + y_1^2) + M_H (x_2^2 + y_2^2) + M_O y_3^2 = 2,947 \cdot 10^{-40} \text{ g.cm}^2. \end{aligned} \right\} \quad (19.2)$$

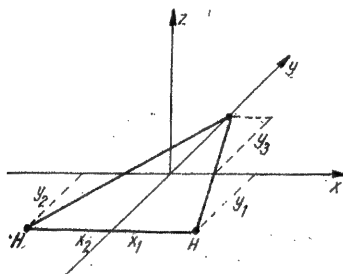


Fig. 19.1. — Distanța dintre atomii de O și H față de axele de inerție în molecula  $\text{H}_2\text{O}$ .

În cazul particular dat, axele principale de simetrie sînt alese în așa fel, încît axa  $y$  este o axă de simetrie a moleculei (axa  $C_2$ ), axa  $x$  este situată în planul moleculei (planul  $\sigma^{(1)}$ ), iar axa  $z$  este perpendiculară pe acest plan. Pentru o asemenea alegere a axelor,  $x_3 = 0$  și  $z_1 = z_2 = z_3 = 0$ ; indicii 1 și 2 se referă la atomii de hidrogen cu masa  $M_H$ , iar indicele 3 la atomul de oxigen cu masa  $M_O$ . În virtutea simetriei configurației de echilibru,  $x_1 = -x_2$  și  $y_1 = y_2$ . Coordonatele  $x$  și  $y$  sînt legate prin relații care rezultă imediat din figură 19.1:

$$\begin{aligned} r_{\text{OH}} &= \sqrt{(y_3 - y_1)^2 + x_1^2} = \sqrt{(y_3 - y_2)^2 + x_2^2}; \\ \text{tg } \frac{\alpha_{\text{HOH}}}{2} &= \frac{x_1}{y_3 - y_1} = -\frac{x_2}{y_3 - y_2}. \end{aligned} \quad (19.3)$$

Poziția centrului de greutate satisface condițiile

$$\begin{aligned} M_1 y_1 + M_2 y_2 + M_3 y_3 &= M_H(y_1 + y_2) + M_O y_3 = 0, \\ M_1 x_1 + M_2 x_2 &= M_H(x_1 + x_2) = 0. \end{aligned} \quad (19.4)$$

Datorită faptului că molecula este plană,  $I_z = I_x + I_y$  (amănunte în legătură cu aceasta vezi mai jos, § 19.4, p. 651).

Posibilitatea unei asemenea alegeri a axelor este determinată de simetria moleculei. În cazul general, nucleele nu sînt așezate simetric față de axele principale și axele alese arbitrar nu sînt axe principale de inerție. După cum se știe, în cazul unei orientări arbitrare a axelor

mobile:  $x', y', z'$ , proprietățile dinamice ale corpului rigid se caracterizează prin *tensorul momentului de inerție*, un tensor simetric de ordinul doi, avînd componentele

$$\left. \begin{aligned} I_{xx} &= \sum_{i=1}^N M_i (y_i'^2 + z_i'^2), \quad I_{yy} = \sum_{i=1}^N M_i (x_i'^2 + z_i'^2), \quad I_{zz} = \sum_{i=1}^N M_i (x_i'^2 + y_i'^2), \\ I'_{xy} &= I'_{yx} = - \sum_{i=1}^N M_i x_i' y_i', \quad I'_{yz} = I'_{zy} = - \sum_{i=1}^N M_i y_i' z_i', \quad I'_{zx} = I'_{xz} = - \sum_{i=1}^N M_i z_i' x_i', \end{aligned} \right\} \quad (19.5)$$

care se obțin din relația liniară dintre componentele momentului cinetic  $\mathbf{M}_p$  și componentele vitezei unghiulare  $\boldsymbol{\omega}$ .

Într-adevăr, pentru un sistem de particule

$$\mathbf{M}_p = \sum_{i=1}^N [\mathbf{R}_i M_i v_i], \quad (19.6)$$

unde  $\mathbf{R}_i$  este raza vectorială și  $v_i$  viteza particulei  $i$ , și dacă distanțele dintre particule rămîn neschimbate,

$$v_i = [\boldsymbol{\omega} \mathbf{R}_i]. \quad (19.7)$$

Introducînd (19.7) în (19.6), avem

$$\mathbf{M}_p = \sum_{i=1}^N M_i [\mathbf{R}_i [\boldsymbol{\omega} \mathbf{R}_i]] = \sum_{i=1}^N M_i \{ \boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{R}_i^2 - \mathbf{R}_i (\mathbf{R}_i \boldsymbol{\omega}) \}, \quad (19.8)$$

ceea ce, sub formă dezvoltată, conduce la relațiile

$$\left. \begin{aligned} M_{pxx} &= \left\{ \sum_{i=1}^N M_i (y_i'^2 + z_i'^2) \right\} \omega_x - \left\{ \sum_{i=1}^N M_i x_i' y_i' \right\} \omega_y - \left\{ \sum_{i=1}^N M_i x_i' z_i' \right\} \omega_z, \\ M_{pyy} &= - \left\{ \sum_{i=1}^N M_i y_i' x_i' \right\} \omega_x + \left\{ \sum_{i=1}^N M_i (x_i'^2 + z_i'^2) \right\} \omega_y - \left\{ \sum_{i=1}^N M_i y_i' z_i' \right\} \omega_z, \\ M_{pzz} &= - \left\{ \sum_{i=1}^N M_i z_i' x_i' \right\} \omega_x - \left\{ \sum_{i=1}^N M_i z_i' y_i' \right\} \omega_y + \left\{ \sum_{i=1}^N M_i (x_i'^2 + y_i'^2) \right\} \omega_z. \end{aligned} \right\} \quad (19.9)$$

Ansamblul coeficienților (19.9) care leagă liniar componentele  $M_{pxx}, M_{pyy}, M_{pzz}$  ale momentului cinetic cu componentele  $\omega_x, \omega_y, \omega_z$  ale vitezei unghiulare reprezintă tocmai tensorul momentului de inerție. Acest tensor este simetric și poate fi reprezentat intuitiv, ca de altfel orice tensor simetric, prin elipsoidul de inerție, tot astfel după cum tensorul simetric al polarizabilității poate fi reprezentat prin elipsoidul polarizabilității (vezi § 17.7, p. 593).

Pe lîngă componentele diagonale  $I_{xx}, I_{yy}, I_{zz}$  — momentele de inerție în raport cu axele corespunzătoare  $x', y', z'$  — se obțin și componentele nediagonale  $I'_{xy} = I'_{yx}, I'_{yz} = I'_{zy}, I'_{zx} = I'_{xz}$ , așa-zisele *produse de inerție* sau *momente centrifugale*. Printr-o rotație convenabilă a axelor de coordonate se poate trece totdeauna de la axele  $x', y', z'$ , orientate arbitrar, la axele  $x, y, z$ , față de care produsele de inerție sînt nule, și atunci (19.5) se reduce la (19.1). Acestea sînt axele principale de inerție. Se poate vedea ușor că, în cazul particular considerat al moleculei de apă, produsele de inerție se anulează ca urmare a faptului că  $x_1 = -x_2, y_1 = y_2, z_1 = z_2 = z_3 = 0$  și  $M_1 = M_2 = M_H$ , adică axele  $x, y, z$  reprezintă într-adevăr axe principale de inerție.

Atunci cînd se vorbește despre momentele de inerție ale moleculei, prin acestea se înțeleg de regulă momentele de inerție (19.1), luate față de axele principale, adică momentele principale de inerție (vezi nota de la p. 633).

Pentru moleculele cele mai ușoare, care conțin atomi de hidrogen, momentele de inerție au ordinul de mărime  $10^{-40}$  g.cm<sup>2</sup>, ca și în cazul moleculei de apă. Pentru molecule mai grele, ele cresc o dată cu creșterea numărului și masei atomilor, cum și cu dimensiunile moleculei, putând deveni cu unul sau mai multe ordine de mărime mai mari. Problema privind rotația moleculei se reduce aproximativ la problema privind rotația unui corp rigid, având momente de inerție date. În cazul rotației unei molecule libere tratate ca un corp rigid, constantele mișcării, adică mărimile care își păstrează valorile neschimbate, sînt momentul cinetic de rotație și energia de rotație. În conformitate cu legile teoriei cuantice, momentul cinetic de rotație și energia de rotație se cuantifică, luînd anumite valori discrete.

Cuantificarea pătratului momentului cinetic de rotație este determinată de formula generală (2.5)

$$M_p^2 = \hbar^2 J(J+1), \quad (19.10)$$

unde numărul cuantic  $J$ , în cazul de față *numărul cuantic de rotație*, ia valorile întregi

$$J = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (19.11)$$

Simultan, în conformitate cu (2.9), se cuantifică proiecția momentului cinetic de rotație pe direcția preferențială, direcție pe care o vom lua drept axă  $\zeta$  a sistemului de coordonate fix  $\xi, \eta, \zeta^*$ .

Avem

$$M_{p\zeta} = \hbar m_J, \quad (19.12)$$

unde

$$m_J = J, J-1, \dots, -J, \quad (19.13)$$

adică poate lua  $2J+1$  valori.

Cuantificarea energiei de rotație a moleculei este legată de cuantificarea momentului cinetic și depinde de numărul gradelor de libertate de rotație, de mărimea momentelor de inerție și de relațiile dintre ele. Energia moleculei depinde de mărimea momentului cinetic și este o funcție a numărului cuantic de rotație, însă nu depinde de mărimea proiecției acestui moment, adică de numărul cuantic  $m_J$ . De aceea nivelele de rotație ale unei molecule libere sînt totdeauna degenerate (cu excepția nivelului  $J=0$ , pentru care gradul de degenerescență  $2J+1=1$ ), ceea ce se datorește orientării arbitrare a momentului cinetic în raport cu sistemul de coordonate fix.

În cazul moleculelor liniare, mișcării de rotație îi corespund două grade de libertate (vezi § 17.4 p. 570). Pentru caracterizarea stării de rotație este suficientă cunoașterea a două numere cuantice  $J$  și  $m_J$ . În acest caz, rotația are loc (în conformitate cu reprezentările intuitive) în jurul unei axe perpendiculare pe axa moleculei de-a lungul căreia sînt situate nucleele. Momen-

tul de inerție luat față de axa moleculei, pe care o alegem drept axă  $z$ , este egal evident cu zero, iar momentele de inerție luate față de oricare axă perpendiculară pe aceasta sînt aceleași. Avem

$$I_x = I_y = I, \quad I_z = 0. \quad (19.14)$$

Orientarea axelor  $x$  și  $y$  în planul perpendicular față de axa  $z$  este arbitrară.

Cuantificarea energiei în acest caz se face foarte simplu (vezi § 19.2). Energia de rotație depinde numai de valoarea momentului de inerție  $I$  și de numărul cuantic de rotație  $J$ .

Pentru moleculele neliniare, mișcării de rotație îi corespund trei grade de libertate (vezi § 17.4, p. 570), de aceea pentru a o caracteriza sînt necesare trei numere cuantice. Rotația moleculei neliniare se poate efectua în conformitate cu reprezentările intuitive de-a lungul oricărei axe care trece prin centrul de greutate. Toate cele trei momente de inerție sînt diferite de zero și sînt posibile trei cazuri de cuantificare a energiei de rotație, în funcție de relația dintre mărimile momentelor de inerție  $I_x, I_y$  și  $I_z$ .

1. Cazul moleculelor de tip *giroscop sferic*, realizat atunci cînd toate cele trei momente de inerție sînt egale între ele:

$$I_x = I_y = I_z. \quad (19.15)$$

2. Cazul moleculelor de tip *giroscop simetric*, care se realizează atunci cînd două din cele trei momente de inerție sînt egale între ele:

$$I_x = I_y \neq I_z. \quad (19.16)$$

Menționăm că, în conformitate cu (19.14), moleculele liniare pot fi tratate drept molecule de tip giroscop simetric, avînd momentul de inerție  $I_z = 0$  (vezi mai jos, p. 649).

3. Cazul moleculelor de tip *giroscop asimetric*, realizat atunci cînd toate cele trei momente de inerție sînt diferite:

$$I_x \neq I_y \neq I_z. \quad (19.17)$$

Cuantificarea energiei de rotație se complică atunci cînd se trece de la primul caz la cel de-al doilea și de la al doilea la cel de-al treilea.

Relația dintre momentele de inerție pentru o moleculă dată depinde de simetria ei și este determinată de apartenența moleculei la un anumit grup punctual (vezi tabela 18.1, p. 628).

Pentru molecule cu o simetrie înaltă, avînd cîteva axe de simetrie de ordin  $n \geq 3$  (în particular pentru molecule aparținînd grupurilor  $T_d$  și  $O_h$ ), momentele de inerție, luate față de trei axe perpendiculare între ele, sînt aceleași. De aceea *moleculele cu cîteva axe de simetrie de ordin  $n \geq 3$  sînt molecule de tip giroscop sferic*.

În-adevăr, moleculele avînd o simetrie cubică (aparținînd grupurilor tetraedric și octaedric) au trei axe echivalente de simetrie, perpendiculare între ele ( $C_2$  pentru grupurile tetraedricului și  $C_4$  pentru grupurile octaedricului, vezi § 18.5) și momentele de inerție în jurul acestor axe trebuie să fie egale. Momentele de inerție sînt egale și în oricare sistem de coordonate rotit ca urmare a proprietăților elipsoidului de inerție, care în acest caz este reprezentat printr-o sferă. Același rezultat se obține și pentru grupurile icosaedricului.

\* Notăm cu  $\xi, \eta, \zeta$  axele sistemului de coordonate fixat în spațiu, sistemul fix, spre deosebire de axele  $x, y, z$ , care se referă la sistemul mobil (vezi § 17.4, p. 570).

Pentru moleculele avînd o axă preferențială de simetrie de ordin  $n \geq 3$ , această axă este o axă principală de inerție. Momentele de inerție sînt aceleași față de toate axele perpendiculare pe această axă (și care trec prin centrul de greutate situat în mod obligatoriu pe axa de simetrie  $C_n$ ). În felul acesta, *moleculele avînd o axă de simetrie preferențială de ordin  $n$  sînt molecule de tip giroscop simetric*, cu un moment de inerție  $I_x$  față de axa de simetrie

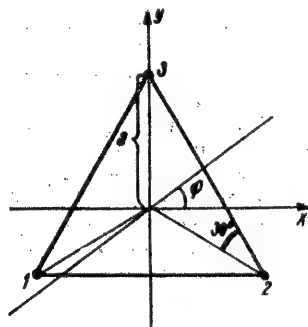


Fig. 19.2. — Determinarea momentelor de inerție pentru trei atomi care formează un triunghi echilateral.

și cu momentele de inerție  $I_x = I_y$  față de axele perpendiculare pe axa de simetrie; alegerea orientării axelor  $x$  și  $y$  este în acest caz arbitrară.

La prima impresie, egalitatea momentelor de inerție ale moleculei față de oricare axă perpendiculară pe axa de simetrie de ordin finit  $n$  ( $n \geq 3$ ) pare neașteptată. De exemplu, pentru trei atomi identici care formează un triunghi echilateral (fig. 19.2) nu apare evidentă egalitatea momentelor față de axele  $x$  și  $y$  și față de axa arbitrară care formează unghiul  $\varphi$  cu axa  $x$ . Se poate însă ușor verifica că aceste momente de inerție sînt egale. Notînd cu  $a$  distanța atomilor față de centrul triunghiului situat pe axa de simetrie  $C_3$  de ordinul trei, obținem (înălțimea triunghiului echilateral este  $\frac{3}{2}a$ )

$$\left. \begin{aligned} I_x &= M_1 y_1^2 + M_2 y_2^2 + M_3 y_3^2 = M \left( \frac{a}{2} \right)^2 + M \left( \frac{a}{2} \right)^2 + M a^2 = \frac{3}{2} a^2, \\ I_y &= M_1 x_1^2 + M_2 x_2^2 + M_3 x_3^2 = M \left( \frac{\sqrt{3}}{2} a \right)^2 + M \left( \frac{\sqrt{3}}{2} a \right)^2 = \frac{3}{2} a^2. \end{aligned} \right\} \quad (19.18)$$

Din egalitatea celor două momente de inerție  $I_x$  și  $I_y$  față de două axe perpendiculare între ele  $x$  și  $y$  rezultă că momentul de inerție față de oricare axă situată în planul  $xy$  are aceeași valoare. Într-adevăr,

$$I = M a^2 \sin^2 (30^\circ - \varphi) + M a^2 \sin^2 (30^\circ + \varphi) + M a^2 \cos^2 \varphi = \frac{3}{2} a^2. \quad (19.19)$$

Un rezultat analog poate fi obținut pentru oricare poliedru regulat cu  $n \geq 3$ . În cazul unei axe de simetrie preferențiale de ordin  $n \geq 3$ , elipsoidul de inerție este un elipsoid de rotație.

Pentru moleculele liniare, care, fiind molecule cu o axă de simetrie preferențială, trebuie să fie molecule de tip giroscop simetric, se anulează momentul de inerție față de această axă (axa moleculei  $C_\infty$ ) și condiția (19.16) se transformă în condiția (19.14).

Pentru molecule care nu au axe de simetrie de ordin  $n \geq 3$ , toate cele trei momente de inerție sînt, de regulă, diferite. În felul acesta, *moleculele avînd axe de simetrie de ordin  $n \leq 2$  sînt molecule de tip giroscop asimetric*.

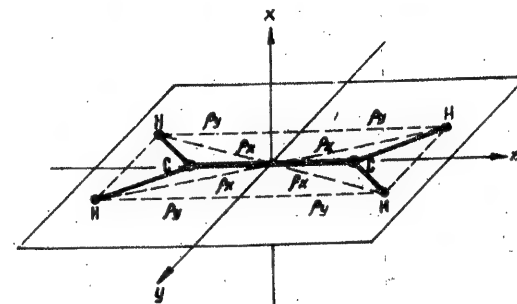


Fig. 19.3. — Distanțele dintre atomii de C și H față de axele principale de inerție în molecula  $C_2H_4$ .

Trebuie menționat că clasificarea moleculelor în tipurile (19.15), (19.16) și (19.17) în funcție de relațiile dintre momentele de inerție  $I_x$ ,  $I_y$ ,  $I_z$  coincide cu clasificarea lor în tipurile (18.32), (18.33) și (18.34) în funcție de relațiile dintre polarizabilitățile principale. Lucrul acesta este natural, deoarece în ambele cazuri molecula se caracterizează printr-un tensor simetric, care trebuie să fie invariant față de operațiile de simetrie ale grupurilor punctuale corespunzătoare.

Drept exemplu de moleculă de tip giroscop sferic poate servi molecula de metan  $CH_4$  (simetria  $T_d$ ), exemplu de moleculă de tip giroscop simetric ni-1 oferă molecula de  $NH_3$  (simetria  $C_{3v}$ ) iar un exemplu de moleculă de tip giroscop asimetric poate fi observat la molecula de apă  $H_2O$  (simetria  $C_{2v}$ ). Trebuie avut în vedere că pentru o moleculă cu o simetrie mai joasă momentele de inerție pot uneori coincide riguros sau aproximativ, datorită unor cauze care nu depind de simetria moleculei (coincidență „accidentală”). De exemplu, în cazul moleculei  $C_2H_4$  aparținînd grupului de simetrie  $D_{2h}$ , căruia îi corespund modelele de giroscop asimetric, momentul de inerție față de axa moleculei C—C (axa  $z$ , vezi fig. 19.3), determinat numai de atomii ușori H, este foarte mic, iar celelalte două momente de inerție (față de axele  $x$  și  $y$ ) sînt aproape egale; deosebirea dintre ele este determinată numai de deosebirea dintre distanțele  $p_x$  și  $p_y$  ale atomilor H față de axele  $x$  și  $y$ .

Clasificarea expusă a moleculelor în giroscop sferice simetrice și asimetrice este valabilă numai pentru moleculele care pot fi tratate aproximativ ca niște corpuri rigide: pentru moleculele *cuastirigide*. Pentru moleculele în care sînt posibile rotațiile interne ale unora dintre părțile constituente față de altele (vezi § 18.1, p. 602), de asemenea și regroupările interioare, este necesară o clasificare specială, care țină seama de faptul că de scheletul moleculei pot fi legate



giroscoape de tip diferit, simetrice și asimetrice. O asemenea clasificare a fost dată de Godnev [110]. În capitolul de față ne vom limita la tratarea moleculelor cvasirigide. În capitolul 21, consacrat vibrațiilor moleculelor poliatomice, vom analiza și unele probleme legate de rotația internă și de regupările interne (vezi § 21.8, p. 764).

Caracteristicile principale ale nivelelor de rotație ale moleculei și așezarea acestor nivele depind în mod substanțial de tipul la care aparține molecula. Caracteristici comune ale nivelelor de rotație moleculare pentru toate tipurile de molecule sînt valorile numerelor cuantice  $J$  și  $m_J$ , care determină, în conformitate cu (19.10)–(19.13), cuantificarea pătratului momentului mecanic de rotație și a proiecției lui legate de simetria sferică a unui sistem liber. Nivelele de rotație caracterizate prin valori consecutive ale lui  $J$  au o simetrie opusă față de inversarea coordonatelor tuturor nucleelor și se împart în *pozitive* și *negative* față de operația respectivă de simetrie. În felul acesta, fie nivelele cu  $J$  par ( $J = 0, 2, 4, \dots$ ) sînt pozitive, iar nivelele cu  $J$  impar ( $J = 1, 3, 5, \dots$ ) negative, fie invers, nivelele cu  $J$  par sînt negative iar cele cu  $J$  impar pozitive.

Împărțirea nivelelor de rotație în pozitive și negative este legată de faptul dacă funcția de undă totală a moleculei (17.66) își schimbă sau nu semnul cu ocazia ogîndirii tuturor coordonatelor în origine. Mai importantă este această clasificare pentru moleculele liniare, deoarece ogîndirea în origine înseamnă modificarea orientării axei moleculei liniare în cea opusă. Mai târziu vom reveni asupra acestei chestiuni (vezi § 19.9, p. 679, și § 25.4, p. 915).

În paragrafele următoare vom analiza nivelele de rotație și tranzițiile dintre ele (§ 19.2–19.6) pentru molecule de diverse tipuri). Ultimele paragrafe ale capitolului sînt consacrate unor rezultate privind studiul spectrelor de rotație (§ 19.7), cum și problemelor privind influența câmpurilor exterioare (§ 19.8) și a momentelor nucleelor (§ 19.9) asupra nivelelor de rotație și asupra spectrelor de rotație.

În capitolul de față ne vom limita la tratarea moleculelor pentru care momentul cinetic electronic total este nul și de aceea momentul cinetic total (fără luarea în considerare a spinilor nucleelor) este un moment de rotație pură. Din categoria unor asemenea molecule face parte majoritatea moleculelor stabile din punct de vedere chimic și aflate în starea electronică fundamentală (vezi p. 944 și 486).

## § 19.2. NIVELELE DE ROTAȚIE ȘI TRANZIȚIILE DE ROTAȚIE ÎN CAZUL MOLECULELOR LINIARE

Nivelele de energie de rotație ale unei molecule liniare, pot fi ușor găsite folosind reprezentările intuitive.

Molecula liniară se rotește în jurul unei axe perpendiculare pe axa moleculei și care trece prin centrul de greutate. Momentul cinetic  $M_p$  este orientat după axa de rotație, iar energia de rotație este

$$E = \frac{M_p^2}{2I} \quad (19.20)$$

Aici  $I$  este momentul de inerție în raport cu axa de rotație, avînd expresia

$$I = \sum_{i=1}^N M_i R_i^2, \quad (19.21)$$

unde  $R_i$  este distanța nucleelor față de centrul de greutate al moleculei.

Într-adevăr, energia de rotație a moleculei reprezintă energia cinetică de rotație a nucleelor și este ( $\mathbf{v}_i \perp \mathbf{R}_i$ )

$$E = T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N M_i v_i^2 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N M_i R_i^2 \omega^2 = \frac{1}{2} \left( \sum_{i=1}^N M_i R_i^2 \right) \omega^2 = \frac{1}{2} I \omega^2, \quad (19.22)$$

unde  $\omega = \frac{d\varphi}{dt} = \dot{\varphi}$  este viteza unghiulară, iar mărimea momentului cinetic  $M_p = \sum_{i=1}^N R_i M_i v_i = \left( \sum_{i=1}^N M_i R_i^2 \right) \omega = I \omega$ , adică  $I \omega^2 = I \left( \frac{M_p}{I} \right)^2 = \frac{M_p^2}{I}$ , și obținem (19.20).

Relația (19.20) dintre energie și pătratul momentului mecanic rămîne valabilă și în teoria cuantică. Introducînd valoarea lui  $M_p^2$  în conformitate cu (19.10) obținem pentru cuantificarea energiei de rotație expresia

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) = BJ(J+1), \quad (19.23)$$

unde

$$B = \frac{\hbar^2}{2I} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} \text{ erg} = \frac{h}{8\pi^2 I} \text{ s}^{-1} = \frac{h}{8\pi^2 I_e} \text{ cm}^{-1} \quad (19.24)$$

este *constanta de rotație*, care determină valorile absolute ale energiei de rotație pentru o moleculă liniară. Cu ocazia studierii spectrelor optice, în particular a spectrelor infraroșii, constanta  $B$  se exprimă în numere de undă, iar atunci cînd este vorba de spectre din domeniul frecvențelor radio în unități de frecvență (de obicei în MHz;  $1 \text{ MHz} = 10^6 \text{ Hz} = 10^6 \text{ s}^{-1}$ ). Numeric

$$B = \frac{2,80 \cdot 10^{-39}}{I} \text{ cm}^{-1} = \frac{0,83 \cdot 10^{-28}}{I} \text{ s}^{-1} = \frac{0,83 \cdot 10^{-34}}{I} \text{ MHz}. \quad (19.25)$$

Formula (19.23) determină ansamblul nivelelor de energie de rotație (fig. 19.4):

$$\begin{array}{c|c|c|c|c|c|c|c|c|c} J=0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 & 9 & 10 \\ E=0 & 2B & 6B & 12B & 20B & 30B & 42B & 56B & 72B & 90B & 110B \end{array} \quad (19.26)$$

Distanțele dintre nivelele consecutive de energie cresc proporțional cu numărul cuantic  $J$ :

$$E_{J+1} - E_J = B(J+1)(J+2) - BJ(J+1) = 2B(J+1). \quad (19.27) \quad 641$$

Valoarea absolută a distanțelor dintre nivelele de energie de rotație, determinată de valoarea constantei  $B$ , este invers proporțională cu momentul de inerție  $I$  al moleculei. De aceea ea este cu atât mai mică cu cât molecula este mai grea și cu cât dimensiunile moleculei sînt mai mari. Pentru cazul

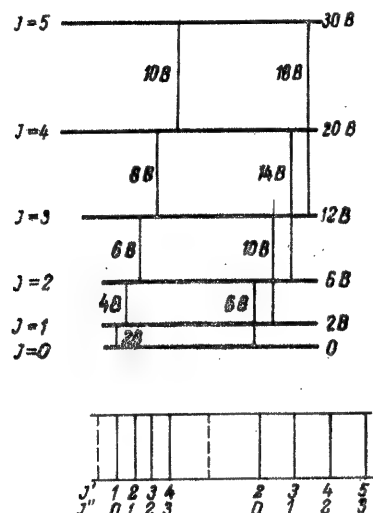


Fig. 19.4. — Nivelele de energie de rotație și tranzițiile dintre ele pentru o moleculă liniară.

cel mai important al moleculei biatomice, momentul de inerție este

$$I = M \rho^2, \quad (19.28)$$

unde  $M = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$  este masa redusă a moleculei, iar  $\rho$  distanța dintre nuclee (vezi (19.22) și cel de-al doilea termen din (17.40)).

Pentru molecula de hidrogen  $H_2$  masa redusă  $M = \frac{M_H}{2} = 0,84 \cdot 10^{-24} \text{ g}$ , iar distanța dintre nuclee (în starea electronică fundamentală) este  $0,74 \text{ \AA} = 0,74 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ , prin urmare  $I = 0,84 \cdot 10^{-24} \cdot 0,74^2 \cdot 10^{-16} = 0,46 \cdot 10^{-40} \text{ g} \cdot \text{cm}^2$ . Constanta de rotație, exprimată în  $\text{cm}^{-1}$ , în conformitate cu (19.25) este

$$B = \frac{2,80 \cdot 10^{-39}}{0,46 \cdot 10^{-40}} \approx 60 \text{ cm}^{-1}, \quad (19.29)$$

ceea ce dă o distanță între nivelele  $J=0$  și  $J=1$  egală cu  $120 \text{ cm}^{-1}$ , valoare care a fost utilizată în capitolul 17 pentru evaluarea ordinului de mărime a raportului dintre energia de rotație și cea electronică (vezi p. 562).

Pentru molecule biatomice mai grele,  $B$  descrește, în primul rînd ca urmare a creșterii masei. Distanțele dintre nuclee cresc o dată cu masa, deși relativ mai lent, lucru care contribuie de asemenea la descreșterea lui  $B$ . De exemplu, pentru molecula  $J_2$  (în stare electronică fundamentală) avem

$$\rho = 2,667 \text{ \AA} = 2,667 \cdot 10^{-8} \text{ cm}, \quad M = \frac{M_J}{2} = \frac{127}{2} M_H = 63,5 \cdot 1,67 \cdot 10^{-24} \text{ g} = 1,06 \cdot 10^{-22} \text{ g},$$

prin urmare  $I = 1,06 \cdot 10^{-22} \cdot 2,667^2 \cdot 10^{-16} = 0,75 \cdot 10^{-37} \text{ g} \cdot \text{cm}^2$ . De aici

$$B = \frac{2,80 \cdot 10^{-39}}{0,75 \cdot 10^{-37}} = 0,037 \text{ cm}^{-1} = 1,12 \cdot 10^9 \text{ Hz} = 1120 \text{ MHz}. \quad (19.30)$$

În felul acesta în comparație cu molecula de hidrogen, momentul de inerție este cu trei ordine de mărime mai mare, iar constanta de rotație cu trei ordine de mărime mai mică.

Pentru moleculele poliatomică liniare, momentele de inerție se calculează după formula generală (19.21). De exemplu, pentru molecula  $\text{CO}_2$ , în care atomii de oxigen sînt dispuși simetric față de atomul central de carbon (vezi fig. 18.1 a, p. 599), situat în centrul de greutate al moleculei  $I = 2M_O \rho_{CO}^2$  unde  $M_O$  este masa atomului de oxigen iar  $\rho_{CO}$  lungimea legăturii C—O.  $M_O = 16 \cdot 1,67 \cdot 10^{-24} \text{ g} = 2,68 \cdot 10^{-23} \text{ g}$ ;  $\rho_{CO} = 1,16 \text{ \AA} = 1,16 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ , de unde  $I = 2 \cdot 2,68 \cdot 10^{-23} \cdot 1,16^2 \cdot 10^{-16} \text{ g} \cdot \text{cm}^2 = 7,1 \cdot 10^{-39} \text{ g} \cdot \text{cm}^2$  și

$$B = \frac{2,80 \cdot 10^{-39}}{7,1 \cdot 10^{-39}} = 0,394 \text{ cm}^{-1} = 1,18 \cdot 10^{10} \text{ Hz} = 11800 \text{ MHz}. \quad (19.31)$$

Așa cum s-a menționat în paragraful precedent (vezi p. 636), energia unei molecule libere nu depinde de valoarea numărului cuantic  $m_J$ . În același timp, ansamblul numerelor cuantice  $J$  și  $m_J$  determină perfect starea de rotație a unei molecule liniare cu două grade de libertate, cum și gradul de degenerescență  $g_J$  al nivelelor de energie egal cu numărul valorilor posibile ale lui  $m_J$  pentru un  $J$  dat, adică  $2J + 1$ . Pentru nivelele de rotație consecutive avem ponderile statistice  $g_J = 2J + 1$  ( $J = 0, 1, 2, \dots$ ).

În cazul unui echilibru termic, numărul moleculelor în stări de rotație cu o valoare dată a lui  $J$  este determinat de formula (vezi (5.17)) \*

$$n_J = (2J + 1) n_0 e^{-\frac{E_J}{kT}} = (2J + 1) n_0 e^{-\frac{BJ(J+1)}{kT}}, \quad (19.32)$$

unde prin  $n_0$  s-a notat populația nivelului de rotație fundamental ( $J = 0$ ), pentru care ponderea statistică  $g_0 = 1$ , iar energia  $E_0 = 0$ .

\* Formula nu este valabilă pentru molecule care au un centru de simetrie. Asemenea molecule conțin nuclee echivalente ponderile statistice depind de valoarea spinului acestor nuclee și este necesară o tratare specială care să țină seama de proprietățile de simetrie (amănunte vezi mai jos, p. 677).

Spectre de rotație pură, în absorbție și emisie, pot prezenta toate moleculele liniare cu moment de dipol constant diferit de zero. Asemenea molecule sunt moleculele liniare care nu au un centru de simetrie, adică cele care prezintă o simetrie  $C_{\infty v}$  (vezi mai înainte § 18.6, p. 630).

Tranzițiile de rotație pură, posibile în cazul radiației de dipol, sunt determinate de regula de selecție (vezi (4.156))

$$\Delta J = \pm 1, \quad (19.33)$$

adică se combină numai nivelele de rotație vecine. În conformitate cu formula (19.27), frecvențele tranzițiilor posibile sunt

$$\left. \begin{array}{cccccccc} J'' - J' & 0-1 & 1-2 & 2-3 & 3-4 & 4-5 & 5-6 \dots \\ \Delta E_{J,J+1} & 2B & 4B & 6B & 8B & 10B & 12B \dots \end{array} \right\} \quad (19.34)$$

Obținem un spectru format dintr-o serie de linii echidistante (în scara frecvențelor), reprezentat schematic în partea de jos a figurii 19.4 (în stânga). Pentru spectrele Raman, regula de selecție este diferită, și anume (vezi (4.158)), sunt interzise în plus tranzițiile  $\Delta J = \pm 1$ \*

$$\Delta J = \pm 2, \quad (19.35)$$

cu alte cuvinte tranzițiile nu au loc între nivele vecine, ci între nivele ale căror numere cuantice de rotație diferă cu două unități. În conformitate cu (19.23), avem

$$E_{J+2} - E_J = B(J+2)(J+3) - BJ(J+1) = 4B\left(J + \frac{3}{2}\right). \quad (19.36)$$

Frecvențele tranzițiilor posibile sunt

$$\left. \begin{array}{cccccc} J'' - J' & 0-2 & 1-3 & 2-4 & 3-5 & 4-6 \dots \\ \Delta E_{J,J+2} & 6B & 10B & 14B & 18B & 22B \dots \end{array} \right\}, \quad (19.37)$$

ceea ce dă un spectru format de asemenea din linii echidistante, însă prezentând intervale (în scara frecvențelor)  $4B$ . Acest spectru este reprezentat în partea de jos a figurii 19.4 (în dreapta). Pot prezenta spectru Raman de rotație pură toate moleculele liniare, atât cu centru de simetrie, cât și fără centru de simetrie, adică molecule care aparțin grupului  $D_{\infty h}$  sau grupului  $C_{\infty v}$ .

Așa cum s-a menționat mai sus tratarea unei molecule în rotație ca un corp rigid este numai aproximativă. În realitate, distanțele dintre nuclee nu sunt fixe. În timpul rotației moleculei, ele se măresc ca urmare a întinderii centrifugale. Evident că acest efect este cu atât mai mare, cu cât din punctul de vedere clasic viteza unghiulară de rotație este mai mare, adică cu cât numărul cuantic de rotație  $J$  este mai mare. Dat fiind că distanțele dintre

nuclee cresc ca urmare a rotației, constanta de rotație  $B$  se micșorează o dată cu creșterea lui  $J$ . Calculul aproximativ al întinderii centrifugale, care de altfel este mică, poate fi efectuat cu ajutorul teoriei perturbațiilor din mecanica cuantică și conduce la următoarea formulă pentru energia de rotație:

$$E_J = BJ(J+1) - D[J(J+1)]^2. \quad (19.38)$$

În felul acesta formula, (19.38) conține în afară de termenul pătratic un termen de gradul patru în raport cu numărul cuantic de rotație  $J$ . Ea poate fi transcrisă sub forma

$$E_J = [B - DJ(J+1)] J(J+1) = B_J J(J+1), \quad (19.39)$$

unde mărirea

$$B_J = B - DJ(J+1) \quad B_J \sim \frac{1}{J} \quad (19.40)$$

nu este riguros constantă; ea se micșorează o dată cu creșterea lui  $J$ . În conformitate cu formula (19.38) sau (19.39) energia de rotație crește o dată cu creșterea lui  $J$ , însă, ce e drept, mai lent decât o indică formula (19.23).

În cazul unor  $J$  mari, frecvențele tranzițiilor se micșorează și de aceea liniile spectrului de rotație nu mai sunt echidistante, ci se apropie treptat. Constanta  $D$  este totdeauna foarte mică și nu depășește  $10^{-4} B$ , de aceea ea trebuie luată în considerare numai în cazul valorilor mari ale lui  $J$ .

### § 19.3. NIVELELE DE rotație ale moleculelor de tip giroscop sferic

Cazul cel mai simplu de rotație a moleculelor poliatomice neliniare este rotația moleculelor de tip giroscop sferic, adică a moleculelor pentru care toate cele trei momente de inerție sunt egale între ele (vezi (19.15)). Așa cum am arătat (p. 637), acest caz se realizează pentru molecule care se bucură de câteva axe de simetrie de ordin  $n \geq 3$ , de exemplu pentru molecula de metan  $\text{CH}_4$  (simetria  $T_d$ ). Un alt exemplu ni-l oferă molecula de hexaflorură de uraniu  $\text{UF}_6$  (simetrie  $O_h$ ).

Nivelele de rotație ale moleculei de tip giroscop sferic pot fi găsite cu ușurință dacă se pornește de la expresia clasică a energiei de rotație a moleculei cu trei momente de inerție diferite de zero. Această expresie este de forma

$$E = \frac{1}{2} \left( \frac{M_{xx}^2}{I_x} + \frac{M_{yy}^2}{I_y} + \frac{M_{zz}^2}{I_z} \right), \quad (19.41)$$

unde  $M_{xx}$ ,  $M_{yy}$ ,  $M_{zz}$  sunt componentele momentului mecanic după axele mobile; drept asemenea axe se iau axele principale de inerție iar  $I_x$ ,  $I_y$ ,  $I_z$  reprezintă momentele corespunzătoare de inerție luate în raport cu aceste axe.

\* Între nivelele pozitive și cele negative (vezi p. 640, de asemenea [46], p. 67).

Energia de rotație a moleculei, tratată ca un corp rigid, este egală cu energia cinetică (vezi (19.5) – (19.9)):

$$E = T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N M_i v_i^2 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N M_i [\omega \mathbf{R}_i]^2 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N M_i \omega [\mathbf{R}_i [\omega \mathbf{R}_i]] = \frac{1}{2} \omega \mathbf{M}_p \omega = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} I'_{\alpha\beta} \omega_\alpha \omega_\beta, \quad (19.42)$$

unde  $\alpha, \beta = x', y', z'$ . Introducând axele principale de inerție

$$E = T = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} I_{\alpha} \omega_{\alpha}^2 = \frac{1}{2} I_x \omega_x^2 + \frac{1}{2} I_y \omega_y^2 + \frac{1}{2} I_z \omega_z^2 \quad (19.43)$$

și utilizând valorile  $\omega_{\alpha} = \frac{M_{p\alpha}}{I_{\alpha}}$  (formula (19.9) în sistemul axelor principale se reduce la

$$M_{px} = I_x \omega_x, M_{py} = I_y \omega_y, M_{pz} = I_z \omega_z, \text{ obținem (19.41).}$$

În teoria pe baza mecanicii cuantice, expresiei clasice (19.41) a energiei de rotație îi corespunde operatorul (17.62). În cazul unei tratări mai riguroase, coeficienții din (17.62) reprezintă valorile efective ale momentelor de inerție care se obțin ca urmare a medierii operatorului de energie în raport cu coordonatele de vibrație (vezi (17.76) și (17.80) și depind de starea de vibrație.

În cazul unui giroscop sferic,  $I_x = I_y = I_z = I$  și, prin urmare,

$$E = \frac{1}{2I} (M_{px}^2 + M_{py}^2 + M_{pz}^2) = \frac{\mathbf{M}_p^2}{2I}. \quad (19.44)$$

Ca și în cazul moleculei liniare, dependența (19.44) dintre  $E$  și  $\mathbf{M}_p^2$  se păstrează și în teoria cuantică și introducerea lui (19.10) în (19.44) dă valorile cuantificate ale energiei

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) = BJ(J+1) \quad (J = 0, 1, 2, \dots), \quad (19.45)$$

unde  $B = \frac{\hbar^2}{2J} = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 I}$ , ceea ce coincide cu (19.23).

În felul acesta, nivelele de rotație ale moleculei de tip giroscop sferic se determină printr-o formulă perfect analogă cu cea a nivelelor de rotație ale unei molecule liniare. Există, totuși, o deosebire fundamentală între proprietățile nivelelor de rotație în ambele cazuri, și anume din punctul de vedere al gradului lor de degenerescență. Această deosebire este legată de numărul gradelor de libertate.

Molecula liniară are două grade de libertate de rotație și pentru caracterizarea completă a mișcării ei de rotație este suficient să cunoaștem, așa cum s-a menționat mai înainte (vezi p. 643), două numere cuantice  $J$  și  $m_J$ , care determină valorile pătratului momentului cinetic și a proiecției momentului cinetic pe una dintre axele fixe în spațiu.

Molecula de tip giroscop simetric, ca de altfel orice moleculă neliniară, are trei grade de libertate de rotație, și pentru caracterizarea completă a mișcării ei de rotație este necesară cunoașterea a trei numere cuantice. Cel de-al treilea număr cuantic care caracterizează mișcarea de rotație (în afară de

numerele cuantice  $J$  și  $m_J$ , care-și păstrează vechiul sens) în cazul giroscopului sferic, este numărul cuantic  $K$ , care determină valoarea proiecției momentului cinetic pe una dintre axele mobile. În cazul considerat al moleculei de tip giroscop sferic, direcția acestei axe poate fi aleasă arbitrar; important este numai că această axă este solidar legată cu molecula, cu alte cuvinte se rotește o dată cu molecula. Proiecția momentului cinetic pe axa mobilă, pe care o vom alege drept axă  $z$ , se cuantifică la fel ca proiecția pe o axă fixă (de exemplu pe axa  $z$ ), și anume

$$M_{pz} = \hbar K, \quad (19.46)$$

unde

$$K = J, J-1, \dots, -J, \quad (19.47)$$

adică ia  $2J+1$  valori corespunzătoare celor  $2J+1$  stări independente.

Dat fiindcă energia nu depinde de numărul cuantic  $K$ , se obține o degenerare suplimentară a nivelelor cu un grad de degenerescență  $2J+1$ . Această degenerare are loc în afară de degenerarea în raport cu  $m_J$ , cu un grad de degenerescență  $2J+1$ . Gradul de degenerescență total în raport cu  $m_J$  și  $K$  este

$$g_J = (2J+1)(2J+1) = (2J+1)^2. \quad (19.48)$$

Pentru fiecare valoare  $J$  sînt posibile  $2J+1$  orientări în raport cu axele fixe și  $2J+1$  orientări în raport cu axele mobile, ceea ce conduce la  $(2J+1)^2$  stări posibile, adică la un grad de degenerescență total  $(2J+1)^2$ .

În conformitate cu formula (5.17), în cazul unui grad de degenerescență (adică o pondere statistică)  $g_J = (2J+1)^2$  a nivelelor de rotație, numărul moleculelor aflate în stări de rotație cu o valoare dată a lui  $J$  este descris de formula

$$n_J = (2J+1)^2 n_0 e^{-\frac{E_J}{kT}} = (2J+1)^2 n_0 e^{-\frac{BJ(J+1)}{kT}}. \quad (19.49)$$

Comparînd-o cu formula (19.32), observăm că, pentru moleculele de tip giroscop sferic, pe nivele de rotație înalte se află mai multe molecule decît în cazul moleculelor liniare (pentru aceleași valori ale constantei de rotație  $B$  și a temperaturii  $T$ ).

În tabela 19.1 se compară valorile ponderilor statistice ale nivelelor de rotație pentru molecule liniare și pentru molecule de tip giroscop sferic. Deosebirea dintre aceste ponderi statistice este esențială pentru anumite calcule termodinamice (vezi [110]).

Tabela 19.1

Grădățiile statistice ale nivelelor de rotație pentru molecule liniare și pentru molecule de tip giroscop sferic

$J$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$w_J = 2J+1$	1	3	5	7	9	11	13	15	17	19	21
$w_J = (2J+1)^2$	1	9	25	49	81	121	169	225	289	361	441

Posibilitatea caracterizării unei molecule de tipul tratat cu ajutorul a trei numere cuantice  $J$ ,  $m_J$  și  $K$  este legată de proprietățile momentului cinetic față de axe fixe, cum și față de cele mobile. Așa cum se poate arăta (vezi [284] și [131]) o dată cu operatorii  $\hat{M}_p^2$  și  $\hat{M}_{p\zeta}$  ( $\zeta$  este axa fixă preferențială) o valoare bine determinată poate avea una dintre componentele  $\hat{M}_{px}$ ,  $\hat{M}_{py}$ ,  $\hat{M}_{pz}$  ale momentului cinetic în raport cu axele mobile \*. Alegând componenta  $\hat{M}_{pz}$  ( $z$  este axa mobilă preferențială), obținem trei operatori  $\hat{M}_p^2$ ,  $\hat{M}_{p\zeta}$  și  $\hat{M}_{pz}$  care comută între ei și ale căror valori proprii  $\hbar^2 J(J+1)$ ,  $\hbar m_J$  și  $\hbar K$  sunt determinate de cele trei numere cuantice  $J$ ,  $m_J$  și  $K$ . Pentru o moleculă de tip giroscop sferic, toți cei trei operatori comută și cu operatorul energiei  $\hat{H} = \frac{\hat{M}_p^2}{2I}$  și de aceea stările degenerate între ele aparținând nivelului de

energie (19.45) cu o valoare dată, a lui  $J$  pot fi caracterizate cu ajutorul celor trei numere cuantice  $J$ ,  $m_J$  și  $K$ . Gradul de degenerescență a acestui nivel este  $(2J+1)^2$ .

Ca urmare a simetriei lor înalte, moleculele de tip giroscop sferic nu au un moment de dipol (vezi § 18.6, în particular tabela 18.1) și de aceea nu pot avea spectre de rotație pură în absorbție și emisie. Ca urmare a simetriei înalte, ele nu pot avea nici spectru Raman de rotație pură.

Lipsa spectrului Raman se explică prin aceea că, pentru o moleculă cu câteva axe de simetrie de ordin  $n \geq 3$ , elipsoidul de polarizabilitate se transformă într-o sferă (așa cum elipsoidul de inerție trece într-o sferă, vezi p. 637). În cazul rotației moleculei, polarizabilitatea ei după o direcție dată nu variază și apariția spectrului Raman nu este posibilă (vezi § 17.7, p. 594).

Spectre de rotație pură pot exista numai la molecule care doar accidental (și nu ca urmare a simetriei) sînt de tip giroscop sferic, și de aceea momentul lor de dipol nu se anulează, iar elipsoidul de polarizabilitate nu este în mod obligatoriu o sferă.

În încheierea acestui paragraf trebuie menționat că, în cazul în care se ține seama de întinderea centrifugală, nivelele de rotație ale moleculei de tip giroscop sferic, sînt descrise cu ajutorul unei formule de același tip ca cea folosită la molecule liniare, adică cu ajutorul formulei (19.38) sau (19.39).

#### § 19.4. MOMENTELE DE INERȚIE ȘI CONSTANTELE DE ROTAȚIE PENTRU MOLECULE DE TIP GIROSCOP SIMETRIC ȘI ASIMETRIC

Tipurile cele mai importante de molecule — giroscop simetric și asimetric — se caracterizează în mod corespunzător prin două sau trei momente de inerție diferite (vezi (19.16) și (19.17)). Pentru aceste tipuri de molecule tratate în amănunt în § 19.5 și § 19.6 vom introduce notațiile unanim emise pentru momentele de inerție și pentru constantele de rotație, ținînd seama de valorile lor relative. Vom nota cu  $a$  și  $c$  axele cărora le corespund momentele de inerție *minim* și respectiv *maxim* iar prin  $b$  axa care

\* Operatorii  $\hat{M}_{px}$ ,  $\hat{M}_{py}$ ,  $\hat{M}_{pz}$  satisfac relațiile de permutare care diferă numai prin semn de relațiile de permutare pentru  $\hat{M}_{p\zeta}$ ,  $\hat{M}_{p\eta}$ ,  $\hat{M}_{p\zeta}$  și comută atât cu  $\hat{M}_p^2$ , cît și cu  $\hat{M}_{p\zeta}$ .

corespunde momentului de inerție *cu o valoare intermediară*. În felul acesta obținem

$$I_a \leq I_b \leq I_c. \quad (19.50)$$

Pentru giroscop asimetric ;

$$I_a < I_b < I_c. \quad (19.51)$$

Pentru giroscopul simetric sînt posibile două cazuri : cazul *giroscopului alungit*, cu axa preferențială  $a$  și cazul celui *turtit*, cu axa preferențială  $c$ . Pentru giroscopul alungit (fig. 19.5,  $a$ )

$$I_a < I_b = I_c. \quad (19.52)$$

pentru giroscopul turtit (fig. 19.5,  $b$ )

$$I_a = I_b < I_c. \quad (19.53)$$

În felul acesta, axă preferențială (axă  $z$ ) este axa  $a$  a momentului de inerție minim pentru giroscopul alungit și axa  $c$  a momentului de inerție maxim în cazul giroscopului turtit.

Celor trei momente de inerție  $I_a$ ,  $I_b$  și  $I_c$  le corespund trei constante de rotație, notate cu  $A$ ,  $B$  și  $C$  :

$$A = \frac{\hbar^2}{2I_a} = \frac{h^2}{8\pi^2 I_a}; \quad B = \frac{\hbar^2}{2I_b} = \frac{h^2}{8\pi^2 I_b};$$

$$C = \frac{\hbar^2}{2I_c} = \frac{h^2}{8\pi^2 I_c}. \quad (19.54)$$

În conformitate cu (19.50), pentru constantele de rotație

$$A \geq B \geq C. \quad (19.55)$$

În cazul giroscopului asimetric,

$$A > B > C. \quad (19.56)$$

În cazul giroscopului simetric, fie

$$A > B = C \quad (\text{giroscop alungit}), \quad (19.57)$$

fie

$$A = B > C \quad (\text{giroscop turtit}). \quad (19.58)$$

În conformitate cu aceste formule, cazul giroscopului asimetric poate fi tratat ca un caz intermediar între cazurile extreme : cel al giroscopului simetric alungit și cel al giroscopului simetric turtit. Menținînd  $A$  și  $C$  constanți și făcînd să crească  $B$  de la valoarea  $C$  pînă la valoarea  $A$  (adică în cazul unor  $I_a$  și  $I_c$  dați făcînd să scadă  $I_b$  de la  $I_b = I_c$  pînă la  $I_b = I_a$ ), efectuăm

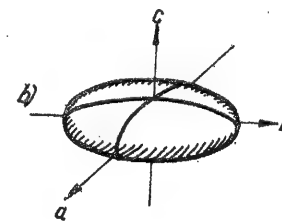
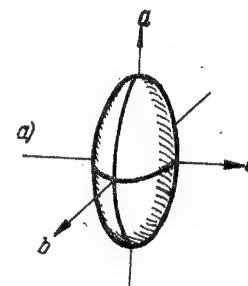


Fig. 19.5. — Giroscop simetric :  $a$  — alungit ;  $b$  — turtit.

trecearea de la (19.57) la (19.58) prin cazul intermediar (19.56), adică trecerea de la giroscopul alungit cu axa de simetrie  $a$  la giroscopul turtit cu axa de simetrie  $c$ . Cu cât  $B$  se deosebește mai puțin de  $C$  sau  $A$  cu atât giroscopul asimetric este mai apropiat de cel simetric, alungit sau turtit. Drept parametru care să caracterizeze asimetria giroscopului se obișnuiește să se utilizeze raportul

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C}. \quad (19.59)$$

Pentru giroscopul alungit ( $B = C$ )  $\kappa = -1$ , pentru giroscopul turtit  $\kappa = 1$ , pentru giroscopul cu asimetrie maximă, care se obține atunci când  $B = \frac{A+C}{2}$ , acest raport se anulează,  $\kappa = 0$ .

De exemplu, în cazul moleculei de apă, avînd momentele de inerție (19.2), în conformitate cu (19.50) și (19.54) obținem \*

$$A = \frac{h^2}{8\pi^2 I_a} = \frac{h^2}{8\pi^2 I_x} = 27,33 \text{ cm}^{-1}; \quad B = \frac{h^2}{8\pi^2 I_b} = \frac{h^2}{8\pi^2 I_y} = 14,57 \text{ cm}^{-1};$$

$$C = \frac{h^2}{8\pi^2 I_c} = \frac{h^2}{8\pi^2 I_z} = 9,50 \text{ cm}^{-1}, \quad (19.60)$$

$$\kappa = \frac{29,14 - 27,33 - 9,50}{27,33 - 9,50} = -\frac{7,69}{17,83} = -0,430. \quad (19.61)$$

Pentru valori ale lui  $\kappa$  apropiate de  $-1$  se obțin un giroscop ușor asimetric, apropiat de cel simetric alungit, iar pentru valori ale lui  $\kappa$  apropiate de  $+1$  un giroscop ușor asimetric, apropiat de unul simetric turtit.

Este importantă nu numai valoarea parametrului  $\kappa$ , dar și valoarea raportului  $\frac{A-C}{A}$ , care determină deosebirea relativă dintre constantele  $A$  și  $C$ . Acest raport

$$\lambda = \frac{A - C}{A} \quad (19.62)$$

poate varia de la 0 la 1. Valoarea extremă 0 se obține pentru  $A = C$  (prin urmare, în virtutea lui (19.55), pentru  $B = A = C$ ) și corespunde unui giroscop sferic. Valoarea extremă 1 se obține pentru  $A = \infty$ , adică pentru  $I_a = 0$  (cazul  $C = 0$  nu este posibil, deoarece corespunde la  $I_c = \infty$ ), ceea ce se realizează în cazul moleculelor liniare. În felul acesta, molecula liniară poate fi tratată drept un caz-limită al unui giroscop simetric alungit ( $I_a \rightarrow 0$  în (19.52) și  $A \rightarrow -\infty$  în (19.57)).

\* Valorile  $A, B, C$  din (19.60) și  $I_a, I_b, I_c$  din (19.2) sînt extrapolate pentru configurația de echilibru (pentru minimul suprafeței potențiale) și diferă întrucîtva de valorile corespunzătoare nivelului de vibrație de zero (0, 0, 0) (vezi p. 660).

O relație specială între momentele de inerție se obține pentru molecule plane. Momentul de inerție  $I_c$  față de o axă perpendiculară pe planul moleculei (această axă este totdeauna una dintre axele principale) este egal cu suma momentelor de inerție  $I_a$  și  $I_b$  față de alte două axe principale situate în planul moleculei.

Avem

$$I_c = I_a + I_b. \quad (19.63)$$

Momentul de inerție față de o axă perpendiculară pe planul moleculei este, evident, momentul de inerție maxim, motiv pentru care el se notează cu  $I_c$ .

În cazul unui giroscop simetric,  $I_a = I_b$  și formula (19.63) capătă o formă deosebit de simplă:

$$I_c = 2I_b, \quad (19.64)$$

adică momentul de inerție față de axa de simetrie a giroscopului turtit este egal cu dublul momentului de inerție față de oricare axă perpendiculară pe ea.

Din (19.63) rezultă, conform cu (19.54), relația pentru constantele de rotație

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{A} + \frac{1}{B}, \quad C = \frac{AB}{A+B}, \quad (19.65)$$

care, în cazul particular al unui giroscop simetric, capătă forma

$$\frac{1}{C} = \frac{2}{B}; \quad C = \frac{B}{2}. \quad (19.66)$$

Relația (19.63) se obține cu ușurință din formulele generale (19.5) dacă planul moleculei se alege drept plan  $x'y'$ . Atunci pentru toate nucleele  $z'_i = 0$  și (19.5) se reduce la egalitățile

$$I'_{xx} = \sum_{i=1}^N M_i y_i'^2, \quad I'_{yy} = \sum_{i=1}^N M_i x_i'^2, \quad I'_{zz} = \sum_{i=1}^N M_i (x_i'^2 + y_i'^2) = I'_{xx} + I'_{yy}, \quad (19.67)$$

$$I'_{xy} = I'_{yx} = - \sum_{i=1}^N M_i x_i y_i, \quad I'_{yz} = I'_{zy} = 0, \quad I'_{zx} = I'_{xz} = 0.$$

Printr-o rotație a axelor  $x'y'$  în planul moleculei putem face să se anuleze  $I'_{xy}$  și astfel obținem

$$I_a = I_x = \sum_{i=1}^N M_i y_i^2, \quad I_b = I_y = \sum_{i=1}^N M_i x_i^2, \quad I_c = I_z = \sum_{i=1}^N M_i (x_i^2 + y_i^2) = I_a + I_b \quad (19.68)$$

(ceea ce dă (17.63)). Axa  $z$  se alege în așa fel, încît  $I_x \leq I_y$ .

Drept exemplu de îndeplinire a relației (19.63) poate servi molecula de apă. În conformitate cu (19.2),  $I_x + I_y = 2,945 \cdot 10^{-40} \text{ g} \cdot \text{cm}^2$ , ceea ce practic coincide cu  $I_z = 2,947 \cdot 10^{-40} \text{ g} \cdot \text{cm}^2$  \*.

\* Relația (19.63) e satisfăcută în cazul configurației de echilibru, însă chiar pentru nivelul de vibrație de zero există abateri apreciabile (vezi nota de la p. 650).



Cazul (19.64) se realizează pentru molecule plane cu axa de simetrie preferențială de ordin  $n \geq 3$ . Din categoria unor asemenea molecule face parte molecula de benzen; pentru ea avem  $I_a = I_b$ ,  $I_c = 2I_b$ .

Pentru molecule plane, parametrul  $\kappa$ , care caracterizează asimetria, este în conformitate cu (19.59) și (19.65)

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C} = \frac{2B - A - \frac{AB}{A+B}}{A - \frac{AB}{A+B}} = \frac{2B^2 - A^2}{A^2} \quad (19.69)$$

El poate fi scris sub forma

$$\kappa = 2 \left( \frac{B}{A} \right)^2 - 1 = 2\rho^2 - 1, \quad (19.70)$$

unde  $\rho = \frac{B}{A}$  este raportul dintre constanta mai mică (este vorba de constantele  $B$  și  $A$ ) și cea mare ( $B < A$ , vezi (19.57)). Pentru molecule plane este comod să se utilizeze în locul parametrului  $\kappa$  parametrul  $\rho$ . Pentru cazul-limită al giroscopului simetric (turtit, vezi (19.64) și (19.53))  $B = A$ ,  $\rho = 1$ . Pentru molecula de apă,  $\rho = \frac{14,57}{27,33} = 0,534$ .

### § 19.5. NIVELELE DE ROTATIE ȘI TRANZIȚIILE DE ROTATIE ÎN CAZUL MOLECULELOR DE TIP GIROSCOP SIMETRIC

Nivelele de energie pentru un giroscop simetric pot fi găsite pornindu-se de la expresia generală (19.41) a energiei de rotație, care, pentru  $I_a = I_b \neq I_c$ , capătă forma

$$E = \frac{1}{2I_y} (M_{yx}^2 + M_{yz}^2) + \frac{1}{2I_z} M_{yz}^2 \quad (19.71)$$

Această formulă se poate scrie și astfel:

$$E = \frac{1}{2I_y} (M_{yx}^2 + M_{yz}^2 + M_{yz}^2) + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{I_z} - \frac{1}{I_y} \right) M_{yz}^2 = \frac{1}{2I_y} M_p^2 + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{I_z} - \frac{1}{I_y} \right) M_{yz}^2 \quad (19.72)$$

Ea este valabilă și în teoria cuantică. În primul termen intervine pătratul momentului cinetic total  $M_p^2$ , care se cuantifică în conformitate cu (19.10), iar în cel de-al doilea termen intervine proiecția  $M_{yz}$  a momentului cinetic pe axa preferențială mobilă  $z$ , care este în același timp o axă de simetrie a giroscopului; această proiecție se cuantifică în conformitate cu (19.46). În felul acesta, expresia cuantificată a energiei este de forma

$$E_{JK} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) + \left( \frac{\hbar^2}{2I_z} - \frac{\hbar^2}{2I_y} \right) K^2 \quad (19.73)$$

În cazul unui giroscop alungit, axa  $z$  este axa  $a$ , corespunzătoare momentului de inerție minim  $I_a$ , și în conformitate cu (19.54) și (19.57) obținem

$$E_{JK} = BJ(J+1) + (A-B)K^2 \quad (A > B) \quad \left. \begin{array}{l} \\ (J=0, 1, 2, \dots; K=0, \pm 1, \pm 2, \dots) \end{array} \right\} \quad (19.74)$$

În cazul giroscopului turtit, axa  $z$  este o axă  $c$  corespunzătoare momentului de inerție maxim  $I_c$ , și în conformitate cu (19.54) și (19.58), obținem

$$E_{JK} = BJ(J+1) + (C-B)K^2 \quad (C < B) \quad \left. \begin{array}{l} \\ (J=0, 1, 2, \dots; K=0, \pm 1, \pm 2, \dots) \end{array} \right\} \quad (19.75)$$

În aceste formule,  $B$  este constanta de rotație corespunzătoare momentului de inerție față de axe perpendiculare pe axa de simetrie (adică axa  $a$  în cazul giroscopului alungit și axa  $c$  în cazul giroscopului turtit).

Primul termen din formulele (19.74) și (19.75) depinde de numărul cuantic de rotație  $J$  și, după forma sa, coincide cu expresia (19.23) pentru energia moleculei liniare și cu expresia (19.45) pentru energia unei molecule de tip giroscop sferic. În el intervine numai constanta de rotație  $B$ , nu însă constanta de rotație ( $A$  sau  $C$ ) corespunzătoare momentului de inerție față de axa de simetrie a giroscopului. Cel de-al doilea termen depinde de numărul cuantic  $K$ , care determină proiecția momentului cinetic pe axa de simetrie a giroscopului și, mai mult decât atât, depinde numai de valoarea absolută a lui  $K$ . Fiecare nivel cu un  $J$  dat (cu un grad de degenerescență  $2J+1$  în raport cu  $K$  în cazul giroscopului sferic) se despică în  $J+1$  componente, având valorile  $|K|$  egale cu  $0, 1, 2, \dots, J$ . De aceea pentru  $K$  nu se indică de obicei semnul și se dă numai valoarea lui absolută, care poate varia, în cazul unui  $J$  dat, între  $0$  și  $J$ . În cele ce urmează vom nota cu  $K$  valoarea absolută a proiecției momentului mecanic pe axa giroscopului.

Gradul de degenerescență al nivelelor cu valori date ale lui  $J$  și  $K$  este egal cu  $2(2J+1)$ , iar cel al nivelelor cu valori date ale lui  $J$  și cu  $K=0$  este  $2J+1$ . În felul acesta, pentru nivelele cu  $K=0$  se păstrează numai degenerarea legată de independența energiei de numărul cuantic  $m_z$ , care capătă  $2J+1$  valori. Celelalte nivele ( $K \neq 0$ ) rămân dublu degenerate în raport cu  $K$ .

Distanța dintre nivelele corespunzătoare la diverși  $K$  (pentru un  $J$  dat) depinde pentru un giroscop alungit de mărimea  $A-B$ , iar pentru un giroscop turtit de mărimea  $C-B$ , adică ea este cu atât mai mare, cu cât momentele de inerție corespunzătoare sînt mai diferite. În cazul unui giroscop alungit nivelele se așază cu atât mai sus cu cât  $K$  ( $A-B > 0$ ) este mai mare, iar în cazul unui giroscop turtit nivelele se așază cu atât mai jos cu cât  $K$  ( $C-B < 0$ ) este mai mare. În figura 19.6 este arătată așezarea nivelelor cu  $K$  cuprins între  $0$  și  $3$  pentru un giroscop alungit ( $B=C=1,0$ ,  $A=1,5$ , partea din stînga a figurii) și pentru un giroscop turtit ( $B=A=1,5$ ,  $C=1,0$ , partea din dreapta a figurii).

În exemplul considerat, momentele de inerție și, prin urmare, constantele de rotație nu diferă prea mult (de o dată și jumătate), de aceea în cazul unui  $J$  dat nivelele cu  $K$  diferiți sînt apropiate între ele și formează

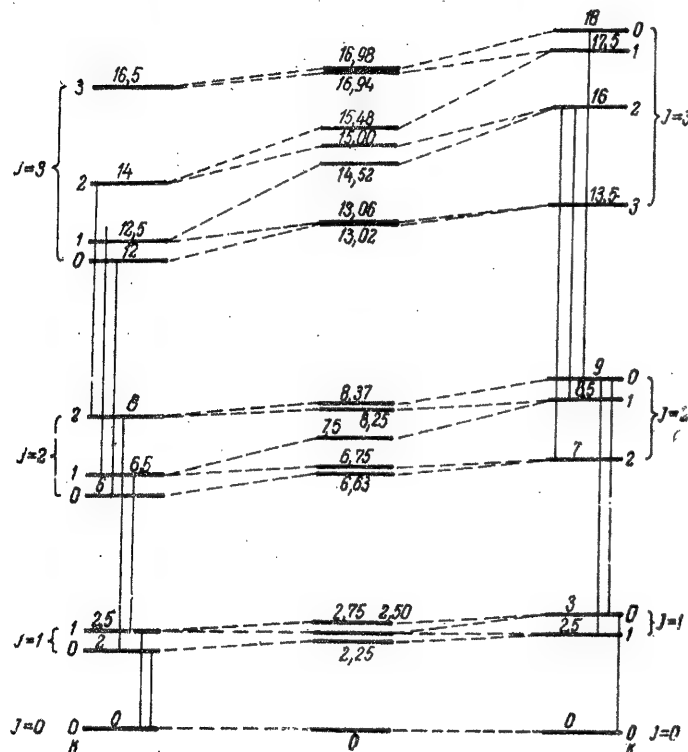


Fig. 19.6. — Nivelele de energie în cazul giroscopelor: în stînga — pentru unul simetric alungit ( $B=C=1,0$ ,  $A=1,5$ ); la mijloc — pentru unul asimetric ( $A=1,5$ ,  $B=1,25$ ,  $C=1,0$ ); în dreapta — pentru unul simetric turtit ( $B=A=1,5$ ,  $C=1,0$ ).

grupuri distincte. În cazul în care există o mare deosebire între momentele de inerție, situație des întîlnită la molecule reale, o asemenea grupare este mai puțin pronunțată și ordinea normală a nivelelor cu  $J$  diferiți se poate perturba; de exemplu, pentru un giroscop alungit nivelul cu  $J=3$ ,  $K=0$  se situează mai jos de nivelul cu  $J=2$ ,  $K=2$  ș. a. m. d.

Spectrul de rotație pură al unei molecule de tip giroscop simetric este determinat de regulile de selecție. În afară de regulile de selecție obișnuite

pentru numărul cuantic  $J$ ,  $\Delta J = \pm 1$  funcționează și regula de selecție pentru numărul cuantic  $K$ ,

$$\Delta K = 0, \quad (19.76)$$

adică cu ocazia tranzițiilor proiecția momentului cinetic pe axa giroscopului nu trebuie să varieze. Această regulă de selecție este valabilă atât pentru spectrele de absorbție și emisie, cît și pentru spectrele Raman.

Regula de selecție (19.76) este analogă regulii de selecție  $\Delta m = 0$  pentru componentele  $\pi$  din efectul Zeeman (vezi p. 446). Momentul de dipol al unei molecule de tip giroscop simetric este orientat de-a lungul axei de simetrie ( $P = P_z$ ) și nu depinde de unghiul de rotație  $\varphi$  în jurul acestei axe. Funcțiile de undă corespunzătoare valorii date a lui  $K$  sînt de forma

$$\psi_K = \psi_0 e^{iK\varphi} \quad (19.77)$$

și elementul de matrice al momentului de dipol care determină probabilitatea tranziției

$$P_{KK'} = \int \psi_K^* P_z \psi_{K'} d\varphi = \int e^{-iK\varphi} P_z e^{iK'\varphi} d\varphi = P_z \int e^{i(K'-K)\varphi} d\varphi \quad (19.78)$$

se anulează dacă  $K' \neq K$  (vezi (4.165)). De aici rezultă regula de selecție (19.76) pentru tranzițiile de dipol, corespunzătoare spectrelor de absorbție și emisie. Tensorul de polarizabilitate al moleculei de tip giroscop simetric prezintă o simetrie axială și, ca și momentul de dipol, nu depinde de unghiul  $\varphi$ ; ca urmare, și elementele de matrice ale componentelor acestui tensor care determină probabilitatea efectului Raman sînt diferite de zero numai pentru  $K' \neq K$  (vezi (4.173)); în cazul unei simetrii axiale,  $\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$ ,  $\alpha_{zz} = \alpha_{xx} = \alpha_{yy} = 0$ . De aceea regula de selecție (19.77) este valabilă și pentru spectrele Raman.

Dat fiind că în conformitate cu (19.76) numărul cuantic  $K$  nu se schimbă, cel de-al doilea termen din formulele (19.74) și (19.75) pentru nivelele care se combină se reduce atunci cînd se calculează diferența  $\Delta E = E_{J'K} - E_{J''K}$ . Obținem

$$\Delta E = E_{J'K} - E_{J''K} = B [J'(J'+1) - J''(J''+1)]. \quad (19.79)$$

Pentru radiația de dipol, tranzițiile posibile sînt determinate de regula de selecție (19.33),  $\Delta J = \pm 1$  și, ca și pentru moleculele liniare,  $\Delta E$  se determină cu ajutorul formulei (19.27) ( $J' = J'' + 1 > J''$ ,  $J'' = J$ ):

$$\Delta E = E_{J+1,K} - E_{JK} = 2B(J+1) \text{ pentru } \Delta J = 1. \quad (19.80)$$

În felul acesta, în absorbție și în emisie se obțin o serie de linii echidistante, ca și pentru moleculele liniare (fig. 19.4, stînga).

În cazul spectrelor Raman, tranzițiile posibile se determină cu ajutorul regulii de selecție (4.158),  $\Delta J = \pm 1, \pm 2$ , ceea ce dă ( $J' = J'' + 1$ ,  $J'' + 2 > J''$ ,  $J'' = J$ )

$$\Delta E = E_{J+2,K} - E_{JK} = 4B \left( J + \frac{3}{2} \right), \text{ pentru } \Delta J = 2 \quad (J = 0, 1, 2, \dots) \quad (19.81)$$

și

$$\Delta E = E_{J+1,K} - E_{JK} = 2B(J+1), \text{ pentru } \Delta J = 1 \quad (J = 1, 2, 3, \dots) \quad (19.82)$$

(tranziția 1—0 este interzisă, vezi (4.161). Obținem astfel două serii de linii, dintre care una coincide cu (19.80). Liniiile celei de-a doua serii ( $\Delta E = 4B, 6B, 8B, 10B, 12B, \dots$ ) sînt așezate de două ori mai des decît liniile primei serii ( $\Delta E = 6B, 10B, 14B, \dots$ ) și coincid cu acestea peste una, fapt care conduce la o alternare a intensităților\*.

O particularitate destul de importantă a formulelor (19.79)–(19.82) constă în aceea că ele conțin numai o singură constantă de rotație  $B$ . De aceea, utilizînd distanțele dintre liniile de rotație ale moleculelor de tip giroscop simetric, nu se poate determina momentul de inerție în raport cu axa giroscopului, moment prin care se exprimă constanta  $A$  (în cazul giroscopului alungit) sau constanta  $C$  (în cazul giroscopului turtit). După valoarea lui  $B$ , găsită experimental, putem determina numai momentul de inerție în raport cu axele perpendiculare pe axa de simetrie a giroscopului.

Nu toate moleculele de tip giroscop simetric prezintă spectre de rotație în absorbție și emisie, ci numai cele care au un moment de dipol diferit de zero. Așa cum am văzut, molecule de tip giroscop simetric sînt moleculele cu o axă de simetrie preferențială de ordin  $n \geq 3$  (vezi § 19.1, p. 638). Dintre acestea prezintă un moment de dipol diferit de zero numai moleculele cu simetria  $C_n$  și  $C_{nv}$  (vezi tabela 18.1, p. 628). Din categoria ultimelor fac parte moleculele piramidale de tip  $XY_3$  ( $NH_3$ ,  $PH_3$  și altele), cu o simetrie  $C_{3v}$  și care prezintă spectre de rotație caracteristice în absorbție. Drept exemplu de moleculă care nu are un moment de dipol și, în consecință, nu are spectru de rotație în absorbție poate servi molecula de benzen  $C_6H_6$  (simetria  $D_{6h}$ ).

Toate moleculele de tip giroscop simetric pot avea spectre Raman de rotație, deoarece pentru ele există o axă de simetrie preferențială de ordin  $n \geq 3$  și tensorul de polarizabilitate nu se reduce la un scalar (vezi § 17.7, p. 592, și § 18.6, p. 630).

Formulele (19.74) și (19.75) pe care le-am obținut pentru nivelele de rotație ale moleculelor de tip giroscop simetric și formulele (19.79)–(19.82), care rezultă din primele și descriu frecvențele tranzițiilor, sînt aproximative. O importanță esențială are luarea în considerare a întinderii centrifugale; acest lucru este legat de faptul că întinderea centrifugală depinde nu numai de numărul cuantic  $J$ , dar, spre deosebire de cazul moleculelor de tip giroscop sferic, și de numărul cuantic  $K$ . La luarea în considerare a întinderii centrifugale, în formulele (19.74) și (19.75) se adaugă termeni de ordinul patru în raport cu  $J$  și  $K$ , și anume termeni care depind de  $[J(J+1)]^2$ , de  $K^4$  și, ceea ce e mai important, de  $J(J+1)K^2$ . Ținînd seama de acești termeni, pentru energia de rotație se obține formula

$$E_{JK} = E_{JK}^{(0)} - D_J J^2 (J+1)^2 - D_{JK} J (J+1) K^2 - D_K K^4, \quad (19.83)$$

unde  $E_{JK}^{(0)}$  este dat de expresiile (19.74) sau (19.75). Aci constantele  $D_J$ ,  $D_K$  și  $D_{JK}$  sînt foarte mici în raport cu  $B$ ,  $A$  și  $C$ .

În conformitate cu regulile de selecție  $\Delta J = 1$  și  $\Delta K = 0$ , pentru tranzițiile posibile avem formula

$$\Delta E = E_{J+1, K} - E_{JK} = 2BJ(J+1) - 4D_J(J+1)^3 - 2D_{JK}(J+1)K^2. \quad (19.84)$$

În timp ce al doilea termen conduce numai la o modificare neînsemnată a distanțelor dintre nivelele consecutive, ultimul termen, care depinde de  $K^2$ , determină o despicare a liniei  $J \rightarrow J+1$  în  $J+1$  componente, corespunzătoare diverselor valori ale lui  $K$ , cuprinse între 0 și  $J$ . O asemenea despicare se reușește să se observe la nivele de rotație înalte, în ciuda valorii mici a constantei  $D_{JK}$  (al cărei ordin de mărime este  $10^{-4} - 10^{-6}$  B), analizînd spectrele de rotație în domeniul microundelor, ca urmare a puterii de rezoluție mari prezentate de spectrografele utilizate astăzi în domeniul microundelor.

## § 19.6. NIVELELE DE ROTATIE ȘI TRANZIȚIILE DE ROTATIE ÎN CAZUL MOLECULELOR DE TIP GIROSCOP ASIMETRIC

În cazul moleculelor de tip giroscop asimetric se ridică integral degenerarea legată de orientarea momentului cinetic total  $J$  în raport cu sistemul mobil de coordonate. Un nivel cu  $J$  dat se despică în  $2J+1$  nivele. Fiecare dintre aceste nivele rămîne degenerat: se păstrează degenerarea cu un grad de degenerescență  $2J+1$ , legată de independența energiei de numărul cuantic  $m_J$ , care determină orientarea lui  $J$  în raport cu sistemul fix de coordonate.

Spre deosebire de cazul giroscopului simetric, pentru care se cuantifică proiecția momentului cinetic pe axa giroscopului, în cazul giroscopului asimetric nu există o asemenea axă legată de moleculă și față de care, într-o stare cu o anumită energie, să se cuantifice una dintre proiecțiile momentului cinetic. Așezarea nivelelor cu un  $J$  dat nu poate fi descrisă cu o formulă generală; ea depinde de valorile constantelor de rotație  $A$ ,  $B$  și  $C$  ( $A > B > C$ , vezi (19.56)) și se găsește pe calea rezolvării unui sistem de ecuații algebrice care se obțin cu ocazia tratării pe baza mecanicii cuantice a rotației giroscopului asimetric. Pentru nivelele cu  $J=0, 1, 2$  și  $3$ , valorile energiei sînt date în tabela 19.2. Pentru fiecare valoare a lui  $J$ , nivelele se așază în ordinea creșterii energiei lor. Ele se notează, de obicei, cu ajutorul indicelui  $\tau$ , care capătă  $2J+1$  valori

$$\tau = -J, -J+1, \dots, +J. \quad (19.85)$$

În felul acesta, nivelul cel mai de jos se notează  $J_{-J}$ , iar cel mai înalt  $J_{+J}$ .

În cazul particular cînd  $A = 1,5$ ,  $B = 1,25$ ,  $C = 1,0$  (parametrul  $\kappa$  în acest caz este nul în conformitate cu (19.59)), valorile energiei ce se obțin din formulele generale sînt date în ultima coloană de tabelă. Așezarea corespunzătoare a nivelelor este arătată în figura 19.6 (în centru).

\* Care trebuie deosebită de alternarea intensităților condiționată de spinul nuclear și care prezintă o importanță mult mai mare.

Caracteristică este apropierea dintre două nivele inferioare ( $J_{-J}$ ,  $J_{-J+1}$ ) și două nivele superioare ( $J_{+J}$ ,  $J_{+J-1}$ ), care este cu atât mai pronunțată, cu cât  $J$  este mai mare.

Expresiile pentru energia nivelelor cu  $J = 2$  și  $J = 3$  care conțin rădăcini pătrate se obțin pe calea rezolvării unor ecuații pătratice. Pentru găsirea valorilor energiei nivelelor cu  $J > 3$  e nevoie să se rezolve ecuații de gradul trei, patru și mai mult, lucru care s-a efectuat pentru valori ale lui  $J$  care merg până la 40 [70]. Totuși, caracterul general al așezării nivelelor și unele proprietăți pot fi precizate pe calea stabilirii unei corespondențe între nivelele giroscopului asimetric și nivelele giroscopelor simetrice alungit și turtit, tratate ca niște cazuri-limită ale giroscopului asimetric, cazuri ce se obțin pentru valori ale parametrului  $x$  egale cu  $-1$  și  $+1$  (vezi § 19.4, p. 650).

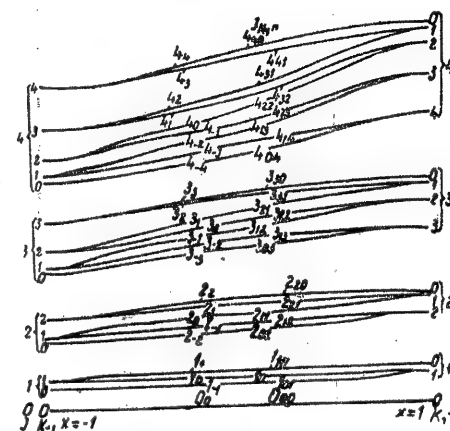
Se poate construi o diagramă care să dea așezarea nivelelor de energie în funcție de parametrul  $x$ . O asemenea diagramă este prezentată în figura

Tabela 19.2

Nivelele de energie profunde ale giroscopului asimetric

Valo- rile lui $J$	Numă- rul nive- lelor	Notația		Sime- tria ac	Formula generală	Valoarea pentru $A = 1,5$ ; $B = 1,25$ ; $C = 1,0$
		$J_{\tau}$	$J_{ao}$			
0	1	$0_0$	$0_0$	$oo$	0	0
1	3	$1_{-1}$	$1_{01}$	$oe$	$B + C$	2,25
		$1_0$	$1_{11}$	$oo$	$A + C$	2,50
		$1_1$	$1_{10}$	$oe$	$A + B$	2,75
2	5	$2_{-2}$	$2_{02}$	$ee$	$2A + 2B + 2C - 2\sqrt{(B-C)^2 + (A-C)(A-B)}$	6,63
		$2_{-1}$	$2_{12}$	$oe$	$A + B + 4C$	6,75
		$2_0$	$2_{11}$	$oo$	$A + 4B + C$	7,50
		$2_1$	$2_{21}$	$eo$	$4A + B + C$	8,25
		$2_2$	$2_{20}$	$ee$	$2A + 2B + 2C + 2\sqrt{(B-C)^2 + (A-C)(A-B)}$	8,37
3	7	$3_{-3}$	$3_{03}$	$eo$	$2A + 5B + 5C - 2\sqrt{4(B-C)^2 + (A-B)(A-C)}$	13,02
		$3_{-2}$	$3_{13}$	$oo$	$5A + 2B + 5C - 2\sqrt{4(A-C)^2 - (A-B)(B-C)}$	13,06
		$3_{-1}$	$3_{12}$	$oe$	$5A + 5B + 2C - 2\sqrt{4(A-B)^2 + (A-C)(B-C)}$	14,52
		$3_0$	$3_{22}$	$ee$	$4A + 4B + 4C$	15,00
		$3_1$	$3_{21}$	$eo$	$2A + 5B + 5C + 2\sqrt{4(B-C)^2 + (A-B)(A-C)}$	15,48
		$3_2$	$3_{31}$	$oo$	$5A + 2B + 5C + 2\sqrt{4(A-C)^2 - (A-B)(B-C)}$	16,94
		$3_3$	$3_{30}$	$oe$	$5A + 5B + 2C + 2\sqrt{4(A-B)^2 + (A-C)(B-C)}$	16,98

19.7. După axa absciselor s-au luat valorile parametrului  $x$ , iar după axa ordonatelor valorile energiei nivelelor. Trecându-se de la giroscopul simetric alungit la giroscopul asimetric, foarte asemănător lui, și având  $B \approx C$ , toate nivelele cu  $K \neq 0$ , dublu degenerate, se despică în două, așa cum se arată în partea stângă a diagramei. Același lucru se petrece și cu

Fig. 19.7. — Nivelele de energie ale unui giroscop asimetric în funcție de parametrul  $x$ .

ocazia trecerii de la giroscopul simetric turtit la giroscopul ușor asimetric, asemănător primului ( $A \approx B$ ), ceea ce se poate observa în partea dreaptă a diagramei. Regula de corespondență pentru cele  $2J + 1$  nivele ce se obțin în ambele cazuri este foarte simplă. Degenerarea are loc numai în cazurile-limită ale giroscopelor simetrice alungit și turtit, iar pentru valorile intermediare ale lui  $x$  toate cele  $2J + 1$  valori ale energiei, pentru un  $J$  dat, trebuie să fie diferite, adică nivelele considerate ca funcții de  $x$  nu trebuie să se intersecteze. În felul acesta, nivelele mai profunde din stînga trec în nivelele profunde din dreapta, cum se vede în diagramă.

Așa cum s-a menționat mai înainte, nu se poate introduce numărul cuantic care să determine proiecția momentului cinetic pe una dintre axele mobile și să caracterizeze nivelele de energie. Se poate însă arăta căror nivele (la limită) îi corespunde un nivel dat. Fiecare nivel cu un  $J$  dat, aparținând unui giroscop asimetric, este determinat univoc prin cunoașterea a două numere cuantice: numărul cuantic  $K_{-1}$  pentru giroscopul alungit și numărul cuantic  $K_1$  pentru giroscopul turtit (indicele indică valoarea lui  $x$ ). De aceea fiecare nivel poate fi caracterizat prin simbolul  $J_{K_{-1}, K_1}$  sau, prescurtat,  $J_{ao}$  (unde  $a$  se referă la numărul cuantic  $K_{-1}$  pentru giroscopul alungit cu axa de simetrie  $a$ , iar  $c$  la numărul cuantic  $K_1$  pentru giroscopul turtit cu axa de simetrie  $c$ ). Aceste simboluri sînt

date în tabela 19.2 (coloana a patra) și corectitudinea lor poate fi ușor, verificată cu ajutorul diagramei din figura 19.7. De exemplu, pentru  $J = 2$ , nivelul inferior corespunde nivelului cu  $K = 0$  pentru giroscopul alungit și nivelului cu  $K = 2$  pentru giroscopul turtit, adică se notează  $2_{02}$ .

Se poate ușor vedea că indicele  $\tau$  introdus mai sus este pur și simplu egal cu diferența dintre  $K_{-1}$  și  $K_1$ :

$$\tau = K_{-1} - K_1. \quad (19.86)$$

Astfel, pentru nivelele cu  $J = 2$  avem simbolurile  $2_{02} = 2_{-2}$ ,  $2_{12} = 2_{-1}$ ,  $2_{11} = 2_0$ ,  $2_{21} = 2_{+1}$  și  $2_{20} = 2_{+2}$ .

Tabela 19.3

Energiiile nivelelor de rotație ale moleculei de apă (în  $\text{cm}^{-1}$ )

$J = 0$	$J = 1$	$J = 2$	$J = 3$	$J = 4$
$0_0 0$	$1_{-1} 23,78$ $1_0 37,09$ $1_1 42,31$	$2_{-2} 70,09$ $2_{-1} 79,43$ $2_0 95,15$ $2_1 134,98$ $2_2 136,24$	$3_{-3} 136,76$ $3_{-2} 142,23$ $3_{-1} 173,31$ $3_0 206,35$ $3_1 212,24$ $3_2 286,80$ $3_3 286,93$	$4_{-4} 222,07$ $4_{-3} 224,81$ $4_{-2} 275,50$ $4_{-1} 300,44$ $4_0 315,83$ $4_1 384,03$ $4_2 385,44$ $4_3 490,64$ $4_4 490,79$

Drept exemplu de așezare reală a nivelelor unui rotator asimetric pot servi nivelele de rotație ale moleculei de apă. În tabela 19.3 sînt date energiile nivelelor de rotație cu valori ale lui  $J$  cuprinse între 0 și 4 pentru molecula de apă în starea de vibrație de zero. Valorile constantelor de rotație sînt \*\*

$$A = 27,79 \text{ cm}^{-1}, \quad B = 14,51 \text{ cm}^{-1}, \quad C = 9,29 \text{ cm}^{-1}, \quad (19.87)$$

în acord cu poziția nivelelor  $l_{01}$ ,  $l_{11}$  și  $l_{10}$ , pentru care energia este egală cu  $B + C$ ,  $A + C$  și, respectiv,  $A + B$  (vezi tabela 19.2).

Pentru molecula de apă, care conține atomi ușori de hidrogen, momentele de inerție sînt relativ mici, iar constantele de rotație, dimpotrivă, mari; frecvențele tranzițiilor se situează în domeniul infraroșului îndepărtat. Spectrul corespunzător a fost studiat în amănunt în special de către cercetători americani [291]. În ceea ce privește valorile energiei nivelelor de rotație, ele au fost determinate pentru prima oară în 1933 de către Mecke [319] pe baza studiului spectrului de vibrație-rotatie al moleculei de apă, situat în domeniul infraroșului apropiat; acesta a fost primul caz de interpretare al structurii de rotație în spectrul unei molecule de tip giroscop asimetric.

Spre deosebire de spectrul giroscopului simetric, spectrul giroscopului asimetric este destul de complicat. Liniile de rotație pură ce se

\* În literatură se utilizează atât notațiile cu un singur indice ( $J_\tau$ ), cît și notațiile cu doi indici ( $J_{K_1 K_2} = J_{K_1 - K_2}$ ), între care legătura este dată de formula (19.86).

\*\* O oarecare deosebire a acestor valori față de valorile (19.60) este legată de faptul că ultimele nu se referă la nivelul de vibrație de zero, ci la nivelul  $E_{01}$ , situat mai jos, cu mărimea energiei de vibrație de zero (vezi p. 762) și corespunzător configurației de echilibru a moleculei.

observă sînt determinate atât de așezarea nivelelor de rotație, cît și de regulile de selecție. În afară de regulile de selecție generale pentru  $J$  din cazul radiației de dipol,  $\Delta J = 0, \pm 1$ , există reguli de selecție legate de simetria nivelelor giroscopului asimetric.

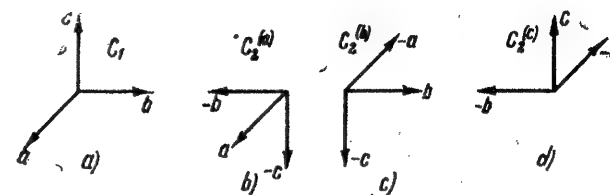


Fig. 19.8. — Acțiunea operațiilor de rotație: a — orientarea inițială a axelor; b — acțiunea rotației  $C_2^{(a)}$ ; c — acțiunea rotației  $C_2^{(b)}$ ; d — acțiunea rotației  $C_2^{(c)}$ .

Problema privind simetria nivelelor giroscopului asimetric are o importanță esențială pentru clasificarea nivelelor de energie și pentru deducerea regulilor de selecție; ea necesită o tratare mai amănunțită. Cel mai simplu, chestiunea poate fi tratată dacă se pornește de la cazurile-limită ale giroscopelor simetrice alungit și turtit.

Energia de rotație (19.41), pe care, ținând seama de (19.50), o vom scrie sub forma

$$E = \frac{1}{2} \left( \frac{M_{pa}^2}{I_a} + \frac{M_{pb}^2}{I_b} + \frac{M_{pc}^2}{I_c} \right), \quad (19.88)$$

nu se modifică în urma aplicării operațiilor de rotație  $C_2$  cu  $180^\circ$  în jurul axelor a, b și c, adică în urma aplicării operațiilor pentru care una dintre axe își păstrează direcția, iar celelalte două își inversează orientarea (fig. 19.8) și, în mod corespunzător, își păstrează sau își schimbă semnele  $M_{pa}$ ,  $M_{pb}$  și  $M_{pc}$ . Aceasta conduce la împărțirea stărilor în pare și impare față de fiecare dintre operațiile de simetrie  $C_2^{(a)}$ ,  $C_2^{(b)}$ ,  $C_2^{(c)}$ , care, alături de operația identică  $C_1$ , formează un grup abelian  $D_2$  de ordinul patru. Pentru acesta se obțin patru tipuri de simetrie nedegenerate posibile  $A$ ,  $B_a$ ,  $B_b$ ,  $B_c$ , care, cu ocazia aplicării rotațiilor, se comportă după cum urmează (vezi (3.30)):

Tipuri de simetrie	$E$	$C_2^{(a)}$	$C_2^{(b)}$	$C_2^{(c)}$	Notații
$A$	$e$	$e$	$e$	$e$	$ee$
$B_a$	$e$	$e$	$o$	$o$	$eo$
$B_b$	$e$	$o$	$e$	$o$	$oo$
$B_c$	$e$	$o$	$o$	$e$	$oe$

(19.89)

Aci  $e$  și  $o$  indică faptul că starea este pară (+) și, respectiv, impară (—). 661

Pentru caracterizarea simetriei stării este suficient să cunoaștem comportarea ei față de două operații de rotație; vom alege rotațiile în jurul axelor  $a$  și  $c$  și, în mod corespunzător, vom nota nivelele celor patru tipuri de simetrie după cum urmează:  $ee$ ,  $eo$ ,  $oo$  și  $oe$  \*. Primul indice se referă la simetria în raport cu axa momentului de inerție minim  $a$ , cel de-al doilea în raport cu axa momentului maxim  $c$ .

În cazul giroscopului simetric, nivelele de rotație consecutive sînt pare sau impare în raport cu axa giroscopului, după cum  $K$  este par sau impar.

Aceasta rezultă din faptul că funcțiile de undă ale giroscopului simetric, ca funcții ale unghiului de rotație  $\varphi$  în jurul axei giroscopului, sînt de forma (19.77). Cu ocazia rotației de  $180^\circ$  în jurul axei giroscopului, adică la o creștere a unghiului  $\varphi$  cu  $\pi$ , avem

$$\psi'(\varphi) = \psi(\varphi + \pi) = \psi_0 e^{iK(\varphi + \pi)} = (-1)^K \psi_0 e^{iK\varphi} = (-1)^K \psi(\varphi). \quad (19.90)$$

adică funcțiile de undă nu-și schimbă semnul (sînt pare) în cazul unui  $K$  par și își schimbă semnul (sînt impare) în cazul unui  $K$  impar.

În cazul unui giroscop alungit avînd axa de simetrie  $a$ , se obține simetria  $e$  și  $o$  pentru un  $K_{-1}$  par și impar, iar în cazul unui giroscop turtit, avînd axa de simetrie  $c$ , simetria  $e$  și  $o$  în cazul unui  $K_1$  par și, respectiv, impar. Aceste proprietăți de simetrie se păstrează și pentru cazurile intermediare ale giroscopului asimetric, ale cărui nivele se caracterizează, așa cum am văzut, prin valorile lui  $K_{-1}$  și  $K_1$ . Paritatea sau imparitatea lui  $K_{-1}$  și  $K_1$  determină în mod univoc simetria stărilor corespunzătoare, indicată pentru nivelele cu  $J = 0, 1, 2, 3$  în coloana a cincea din tabela 19.2.

Observăm că patru nivele consecutive au o simetrie diferită, după aceea totul se repetă de la început. În raport cu axa  $a$ , nivelul cel mai profund cu un  $J$  dat ( $K_{-1} = 0$ ) este par, iar următoarele sînt două cîte două impare și pare; în raport cu axa  $c$  se obține același tablou dacă se începe cu nivelul cel mai înalt ( $K_1 = 0$ ).

Proprietățile de simetrie ale nivelelor de rotație ale unui giroscop asimetric sînt destul de importante pentru calculul poziției acestor nivele. Așa cum s-a menționat mai înainte, pentru determinarea valorilor energiei unui giroscop asimetric este nevoie să se rezolve ecuații algebrice. Pentru nivele cu o simetrie dată și cu o valoare dată a lui  $J$  se obține o ecuație algebrică aparte, al cărei grad este egal cu numărul unor asemenea nivele. De exemplu, pentru  $J = 3$ , în conformitate cu tabela 19.2, avem cîte două nivele de simetrie  $eo$ ,  $oo$  și  $oe$  și un nivel de simetrie  $ee$ . Energia ultimului se găsește dintr-o dată, iar energiile nivelelor de celelalte tipuri de simetrie se găsesc pe calea rezolvării a trei ecuații pătratice, ceea ce și conduce la expresii cu radicali. În cazul unor  $J$  mari crește în mod corespunzător și gradul ecuațiilor; astfel pentru  $J = 7$  se obțin  $2J + 1 = 15$  nivele și valorile energiilor acestora se găsesc rezolvînd o ecuație de gradul trei pentru simetria  $ee$  și trei ecuații de gradul patru pentru alte tipuri de simetrie.

Pornind de la proprietățile de simetrie ale nivelelor de rotație, putem găsi cu ușurință regulile de selecție pentru radiația de dipol. Aceste reguli

\* Simetria în raport cu axa  $b$  este determinată de simetria în raport cu axele  $a$  și  $c$ , deoarece  $C_2^{(b)} = C_2^{(a)} C_2^{(c)}$  (vezi p. 82); dacă simetria față de axele  $a$  și  $c$  este aceeași, starea este pară în raport cu axa  $b$  și invers.

sînt diferite pentru componente diferite ale momentului de dipol. Ele sînt prezentate în tabela 19.4.

Tabela 19.4

Regulile de selecție pentru tranzițiile de rotație în cazul unei molecule de tip giroscop asimetric

Radiație de dipol			Efect Raman					
Componentele momentului de dipol			Componentele tensorului de polarizabilitate					
$P_a$	$P_b$	$P_c$	$\alpha_{aa}$	$\alpha_{bb}$	$\alpha_{cc}$	$\alpha_{ab}$	$\alpha_{bc}$	$\alpha_{ca}$
$ee-ee$	$ee-oo$	$ee-oe$	$ee-ee$			$ee-oe$	$ee-oo$	$ee-oo$
			$oo-oo$					
			$oe-oe$			$eo-oo$	$oe-oo$	$eo-oe$
$oe-oo$	$eo-oe$	$eo-oo$	$oe-oe$					

Așa cum ne arată tabela, pentru fiecare componentă, nivelele cu simetrie diferită se combină două cîte două. Acestea sînt nivelele pentru care  $\tau$  diferă cu un număr impar dacă componenta momentului de dipol este orientată după axa  $a$  sau axa  $c$  și nivelele pentru care  $\tau$  diferă cu un număr par dacă componenta momentului de dipol este orientată după axa  $b$ .

Pentru deducerea regulilor de selecție trebuie luate în considerare elementele de matrice ale componentelor momentului de dipol

$$(P_\beta)_{ik} = \int \psi_i^* P_\beta \psi_k d\tau \quad (\beta = a, b, c) \quad (19.91)$$

pentru nivelele  $i$  și  $k$  ce se combină. Ele trebuie să fie invariante față de rotațiile  $C_2$ . Componenta  $P_a$  își păstrează semnul la aplicarea operației  $C_2^{(a)}$  și și-l schimbă în cazul aplicării operațiilor  $C_2^{(b)}$  și  $C_2^{(c)}$ , prin urmare produsul  $\psi_i^* \cdot \psi_k$  trebuie să se comporte în mod analog; aceasta are loc în cazul produselor funcțiilor avînd tipurile de simetrie  $ee$  și  $eo$ , cum și tipurile de simetrie  $oo$  și  $oe$ , ceea ce ne dă prima regulă de selecție din tabela 19.3. În mod analog se obțin și celelalte reguli de selecție.

Cu ocazia cercetării spectrelor de rotație în absorbție, avîndu-se în vedere regulile de selecție care sînt îndeplinite, se poate stabili care dintre componentele momentului de dipol sînt diferite de zero.

În particular, pentru molecula de apă se observă tranziții  $ee-oo$  și  $eo-oe$ ; de aici rezultă că momentul de dipol este orientat după axa momentului de inerție mijlociu. Dat fiind că momentul de dipol este orientat după axa de simetrie (vezi § 18.6, p. 630), această axă (axa  $y$  din fig. 19.1) este axa momentului de inerție mijlociu. Axa  $x$ , perpendiculară pe aceasta și situată în planul moleculei, este axa momentului de inerție minim, iar axa  $z$ , perpendiculară pe planul moleculei, axa momentului de inerție maxim (pentru molecula de apă, care este plană,  $I_x = I_a + I_y$ , vezi (19.63) și (19.2)).

În tabela 19.4 sînt date de asemenea regulile de selecție pentru spectrele Raman.



Pentru componentele diagonale ale tensorului de polarizabilitate se combină nivelele cu aceeași simetrie, iar pentru componentele nediagonale nivelele cu simetrie diferită, două câte două; regulile de selecție pentru componentele  $\alpha_{ab}$ ,  $\alpha_{bc}$  și  $\alpha_{ca}$  sînt aceleași ca și pentru  $P_a$ ,  $P_b$  și  $P_c$  din cazul radiației de dipol.

Aceste rezultate se obțin dintr-o dată dacă analizăm elementele componentelor tensorului simetric (vezi (17.139))

$$(\alpha_{\beta\gamma})_{kl} = \int \psi_k^* \alpha_{\beta\gamma} \psi_l d\tau \quad (\alpha, \beta = a, b, c) \quad (19.92)$$

și ținem seama de faptul că la rotațiile  $C_2^{(a)}$ ,  $C_2^{(b)}$  și  $C_2^{(c)}$  componentele diagonale  $\alpha_{aa}$ ,  $\alpha_{bb}$ ,  $\alpha_{cc}$  nu se schimbă (ele se transformă ca  $a^2$ ,  $b^2$  și  $c^2$ ), iar componentele nediagonale  $\alpha_{ab}$ ,  $\alpha_{bc}$  și  $\alpha_{ca}$  se transformă ca  $P_a$ ,  $P_b$  și  $P_c$  (de exemplu, cu ocazia rotației  $C_2^{(a)}$  în jurul axei  $a$ , își păstrează semnul  $\alpha_{bc}$ , care se transformă ca  $bc$ , și își schimbă semnul  $\alpha_{ab}$  și  $\alpha_{ca}$ , transformându-se ca  $ab$  și  $ca$ ).

Dacă axele principale de inerție  $a$ ,  $b$ ,  $c$  ale moleculei sînt în același timp și axe principale de polarizabilitate, lucru care are loc în cazul unei simetrii suficient de înalte a moleculei (pentru grupurile de simetrie  $C_{2v}$ ,  $D_2$  și  $D_{2h}$ ), atunci  $\alpha_{ab} = \alpha_{bc} = \alpha_{ca} = 0$  și în spectrele Raman se combină numai nivelele de rotație cu aceeași simetrie.

Ca și în cazurile tratate anterior, spectre de rotație (în absorbție și emisie) pot avea numai moleculele cu momente de dipol diferite de zero. Asemenea molecule sînt moleculele care au simetria  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_s$  și  $C_{2v}$ . Tipic și de altfel citat în repetate rînduri este cazul moleculei de apă  $H_2O$ . Moleculele cu simetria  $C_1$ ,  $D_2$ ,  $C_{2h}$  și  $D_{2h}$ , pentru care momentul de dipol este nul (vezi tabela 18.1, p. 628), nu prezintă spectre de rotație în absorbție sau emisie, un exemplu tipic oferindu-l molecula de etilenă  $C_2H_4$  (simetria  $D_{2h}$ ).

Toate moleculele de tip giroscop asimetric pot prezenta spectre Raman de rotație pură, deoarece în cazul lor, ca și în cazul moleculelor de tip giroscop simetric, tensorul polarizabilității nu se reduce la un scalar (vezi § 19.5, p. 656). Pentru moleculele de tip giroscop asimetric, avînd un moment de dipol diferit de zero, se pot calcula intensitățile relative ale liniilor de rotație [286].

Pentru nivelele de rotație înalte ale moleculelor de tip giroscop asimetric trebuie avută în vedere întinderea centrifugală a moleculei. Însă, spre deosebire de cazul moleculelor de tip giroscop simetric, această întindere conduce numai la o deplasare a liniilor de rotație și nu la o despicare a acestora.

## § 19.7. SPECTRELE DE ROTAȚIE ȘI STRUCTURA MOLECULELOR

Actualmente există un material experimental foarte bogat cu privire la spectrele de rotație pură. Au fost studiate spectrele de rotație în absorbție pentru o serie de molecule foarte ușoare, spectre situate în domeniul infraroșu depărtat, în particular spectrul de rotație al moleculei de apă, un spectru tipic de moleculă de tip giroscop asimetric. În ultimii ani s-au cercetat în absorbție spectrele de rotație aparținînd unui număr foarte mare de molecule și care se situează în domeniul microundelor; metoda de absorbție a microundelor a devenit astăzi principala metodă de studiu a spectrelor de rotație pură și a permis să se obțină un mare număr de date cu privire

la structura moleculelor care posedă un moment de dipol. Această metodă se caracterizează printr-o sensibilitate foarte mare și o precizie extrem de înaltă.

Absorbția microundelor se studiază de obicei cu ajutorul spectrografelor de microunde, formate dintr-o sursă de radiație — clistron, ghid de undă, în care se introduce substanța de studiat în stare gazoasă și un receptor de radiație (cu cristal sau termic). În felul acesta, ghidul de undă reprezintă recipientul în care are loc absorbția. Spectrografele de microunde cele mai sensibile permit să se pună în evidență coeficienți de absorbție  $\kappa_\nu$  (vezi (5.98)) de ordinul a  $10^{-9}$ . În cazul acestor spectrografe se poate realiza o putere de rezoluție  $\nu/\Delta\nu$  de ordinul a  $10^{-6}$  și să se măsoare frecvențe ale liniilor de rotație cu o precizie relativă pînă la  $10^{-7}$ .

Precizia metodei de absorbție în domeniul infraroșului depărtat este mult mai mică. Spectrografele moderne, destinate acestui domeniu, permit totuși să se măsoare frecvențele liniilor cu o precizie relativă de ordinul a  $10^{-4}$  [117].

O limitare a metodelor de absorbție atît în domeniul microundelor, cît și în domeniul infraroșu constă în aceea că aceste metode sînt aplicabile numai moleculelor care au un moment de dipol. E drept că, pentru moleculele poliatomice care nu au moment de dipol în starea electronică de vibrație fundamentală, un asemenea moment poate apărea în stări de vibrație excitate (în cazul unor vibrații care perturbă simetria moleculei) [289]. Momentul de dipol care apare cu ocazia vibrațiilor este mic, însă, datorită sensibilității metodelor spectroscopiei de microunde, poate fi pus în evidență.

Pentru unele molecule s-au studiat și spectrele Raman de rotație, pe care, așa cum am văzut, le pot prezenta toate moleculele de tip giroscop simetric și asimetric (vezi p. 656 și 664). Trebuie menționat că astfel de cercetări au fost efectuate în ultimii ani de către cercetători canadieni [290].

Importanța deosebită a studiului spectrelor de rotație constă în aceea că pe baza constantelor de rotație obținute experimental se pot determina dimensiunile și forma moleculelor. Pentru moleculele cele mai simple se pot găsi toți parametrii configurației normale a moleculei cercetate. Pentru moleculele biatomice, cunoscînd valoarea constantei  $B$ , se determină cu foarte mare precizie distanța dintre nuclee. Pentru moleculele triatomice simetrice neliniare de tip  $XY_2$ , asemănătoare moleculei de apă și fiind de tipul giroscop asimetric, din valorile a trei constante  $A$ ,  $B$  și  $C$  se găsesc cele două momente de inerție  $I_a$  și  $I_b$  ( $I_c = I_a + I_b$ ) și din acestea se calculează distanța  $X - Y$  și unghiul  $Y - X - Y$ . De exemplu, pentru molecula  $SO_2$  (fig. 19.9 a) din studiul spectrului de absorbție în microunde se obțin valorile constantelor de rotație (în starea de vibrație de zero)

$$A_0 = 60778,79 \text{ MHz}, B_0 = 10318,10 \text{ MHz}, C = 8799,96 \text{ MHz}. \quad (19.93)$$

De aici se calculează valorile momentelor de inerție și din acestea valorile distanțelor  $S - O$ , cum și valoarea unghiului de echilibru  $O - S - O$

$$r_{SO} = 1,432 \text{ Å}, \quad \alpha_{OSO} = 119^\circ 32'. \quad (19.94) \quad 665$$

Pentru molecula de ozon  $O_3$  (fig. 19.9 b) se pot obține de asemenea din studiul spectrului de absorbție în microunde, valorile

$$A_0 = 10.6530,0 \text{ MHz}, B_0 = 13349,1 \text{ MHz}, C_0 = 11834,3 \text{ MHz}, (19.95)$$

cu ajutorul cărora se găsesc valorile distanțelor de echilibru O—O dintre atomul central și cei extremi de O cum și valoarea unghiului de echilibru O—O—O:

$$\rho_{00} = 1,278 \pm 0,003 \text{ Å}, \alpha_{000} = 116^\circ 50' \pm 30'. (19.96)$$

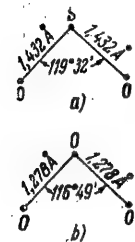


Fig. 19.9. — Molecule nelineare de tipul  $XY_2$ : a — bioxid de sulf; b — ozon.

Menționăm că pentru o moleculă de tip  $XY_2$ , pentru aceleași valori ale constantelor de rotație și ale momentelor de inerție sînt posibile două valori ale unghiului  $\alpha$ : una corespunzătoare unui unghi ascuțit, iar cealaltă unui unghi obtuz. Alegerea valorii convenabile se face ținînd seama de faptul că pentru moleculele  $SO_2$  și  $O_3$  (ca și pentru molecula  $H_2O$ , vezi p. 663) axa de simetrie este axă a momentului de inerție mijlociu, lucru posibil numai în cazul unui unghi obtuz.

Pentru moleculele triatomice nesimetrice, nelineare, de tipul XYZ și pentru moleculele formate din mai mult de trei atomi, cele trei constante  $A$ ,  $B$  și  $C$  nu sînt suficiente pentru determinarea tuturor parametrilor configurației de echilibru, însă numărul mărimilor aflate din experiență poate fi mărit, cercetînd molecule izotopice. Moleculele izotopice au aceeași configurație de echilibru, însă o altă distribuție a maselor și alte momente de inerție. În cazul unei substituții izotopice nesimetrice nu se schimbă numai valorile momentelor de inerție, ci și orientarea axelor principale de inerție ale moleculei în raport cu configurația ei de echilibru.

Drept exemplu pot servi moleculele tetraedrice  $CH_3Cl^{35}$ ,  $CD_3Cl^{35}$ ,  $CD_3Cl^{37}$ ,  $CHDCl^{35}$ ,  $CH_2Cl^{35}Cl^{37}$ ,  $CD_2Cl^{35}Cl^{37}$ ,  $CHDCl^{35}Cl^{37}$  (fig. 19.10). Configurația de echilibru prezintă o simetrie  $C_{2v}$  și, pentru primele trei molecule care au aceeași simetrie în distribuția maselor, una dintre axele principale de inerție coincide cu axa  $C_2$ , iar alte două se găsesc în plane  $\sigma_v$ ; pentru celelalte molecule, axele principale au o altă orientare. În cazul moleculelor  $CHDCl^{35}$ ,  $CH_2Cl^{35}Cl^{37}$  și  $CD_2Cl^{35}Cl^{37}$ , pentru distribuția maselor se păstrează planul de simetrie (planul CHD pentru  $CHDCl^{35}$  și planul  $CCl^{35}Cl^{37}$  pentru celelalte două molecule) și două axe principale se găsesc în acest plan, iar cea de-a treia este orientată perpendicular; pentru molecula cea mai nesimetrică (în ce privește distribuția maselor),  $CHDCl^{35}Cl^{37}$ , toate cele trei axe principale se găsesc în afara planelor  $\sigma_v$ .

Studiul spectrului de rotație al acestor molecule în domeniul microundelor a permis să se determine cu o mare precizie, cu ajutorul a 21 de constante de rotație găsite experimental (cîte trei constante  $A_0$ ,  $B_0$ ,  $C_0$  pentru fiecare dintre cele șapte molecule studiate), patru parametri ai configurației de echilibru: două distanțe C—H și C—Cl și două unghiuri H—C—H și Cl—C—Cl. Valorile numerice s-au constatat a fi egale cu:

$$\left. \begin{aligned} \rho_{OH} &= 1,068 \pm 0,005 \text{ Å}, & \rho_{Cl} &= 1,7724 \pm 0,0005 \text{ Å}, \\ \alpha_{HCH} &= 112^\circ 0' \pm 20'', & \alpha_{ClCCl} &= 111^\circ 47' \pm 1'. \end{aligned} \right\} (19.97)$$

În cazul de față, unghiurile H—C—H și Cl—C—Cl sînt ceva mai mari decît unghiul tetraedric  $109^\circ 28'$ , prin urmare unghiurile H—C—Cl sînt ceva mai mici decît unghiul tetraedric. Aceasta se poate interpreta ca o anumită atracție între atomul electropozitiv H și atomul electro negativ Cl.

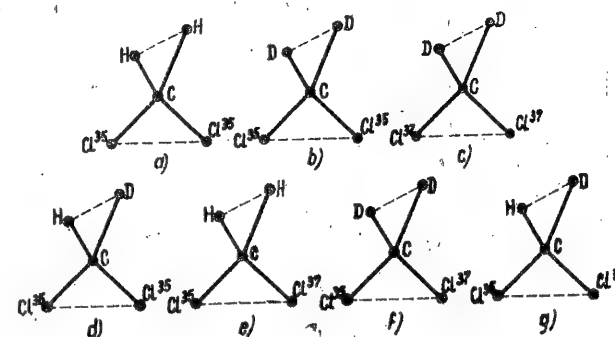


Fig. 19.10. — Substituții izotopice cu clor al metanului: a —  $CH_3Cl^{35}$ ; b) —  $CD_3Cl^{35}$ ; c —  $CD_3Cl^{37}$ ; d —  $CHDCl^{35}$ ; e —  $CH_2Cl^{35}Cl^{37}$ ; f —  $CD_2Cl^{35}Cl^{37}$ ; g —  $CHDCl^{35}Cl^{37}$ .

Pentru moleculele poliatomice, precizia determinării distanțelor dintre atomi pe baza spectrelor de rotație de microunde reprezintă, de regulă, miimi sau una-două sutimi de ångström, iar precizia de determinare a unghiurilor de la unul-două minute pînă la cîteva zeci de minute. Cu o precizie și mai mare, care poate atinge zecimi de miimi de ångström, se pot determina distanțele dintre atomi în cazul moleculelor biatomice.

Metodele spectroscopiei de microunde permit nu numai să se determine cu o mare precizie parametrii configurațiilor de echilibru ale moleculelor și să se tragă anumite concluzii cu privire la așezarea atomilor în molecule, dar, ca urmare a puterii de rezoluție foarte înalte a spectrografelor de microunde, permit totodată să se studieze despicările liniilor de rotație și ale nivelelor de rotație. Aceste despicări pot fi legate atât de acțiunea câmpurilor electrice și magnetice exterioare (efect Stark și efect Zeeman), cît și de influența momentelor nucleare (structura hiperfină). Despicările nivelelor de rotație în câmpuri electrice și magnetice se pot studia de asemenea direct prin metodele rezonanței electrice și magnetice în fascicule moleculare. Vom analiza în paragrafele următoare problemele legate de despicarea nivelelor de rotație.

Trebuie menționat că sînt posibile de asemenea despicările nivelelor de rotație legate de interacțiunile dintre rotație și vibrații și mișcarea electronică. Aici nu vom trata aceste despicări, lăsîndu-le pentru mai tîrziu, pentru capitolele consacrate spectrelor de vibrație și electronice ale moleculelor.

### § 19.8. ACȚIUNEA CÂMPURILOR EXTERIOARE ASUPRA NIVELELOR DE rotație ȘI A LINIILOR DE rotație

Așa cum am văzut, spectre de rotație pură în absorbție prezintă moleculele care au un moment de dipol diferit de zero. Pentru asemenea molecule un rol esențial îl joacă despicarea nivelelor de rotație ale moleculei în câmp electric exterior, adică efectul Stark la nivele de rotație.

După tipul moleculei putem avea efect Stark liniar, proporțional cu intensitatea câmpului electric  $\mathcal{E}$ , sau efect Stark pătratic, proporțional cu pătratul acestei intensități (vezi § 15.1 p. 491). În cazul moleculelor de tip giroscop simetric, care au un moment de dipol și, în consecință, aparțin grupurilor punctuale  $C_{nv}$  sau  $C_n$  ( $n \geq 3$ ), se obține o despicare liniară a nivelelor de rotație. Pentru un nivel cu valori date ale numerelor cuantice  $J$  și  $K$ , se obțin, în conformitate cu valorile lui  $m_J$  ale proiecțiilor momentului de rotație  $J$  pe direcția câmpului electric  $\mathcal{E}$ , subnivele având energiile

$$\Delta E_{JKm_J} = -\frac{P\mathcal{E}K}{J(J+1)} m_J \quad (m_J = J, J-1, \dots, -J), \quad (19.98)$$

unde  $P$  este momentul de dipol al moleculei.

Formula (19.98) se obține cu ușurință din raționamente intuitive dacă se ține seama de faptul că momentul de dipol este orientat după axa moleculei și, prin urmare, este paralel cu componenta vectorului  $\mathbf{J}$  după axa moleculei (fig. 19.11 a). Cu ocazia rotirii moleculei în jurul direcției vectorului  $\mathbf{J}$ , momentul de dipol dă proiecția  $P_J = P \cos \alpha = P \frac{K}{J}$  pe această direcție. Energia dipolului având momentul  $\mathbf{P}_J$ , orientat de-a lungul vectorului  $\mathbf{J}$  în câmp electric este (vezi (15.3))

$$\Delta E = -(\mathbf{P}_J \mathcal{E}) = -P_J \mathcal{E} \cos \vartheta = -P_J \mathcal{E} \frac{m_J}{J} = -P\mathcal{E} \frac{K}{J^2} m_J \quad (19.99)$$

și, înlocuind pe  $J^2$  prin  $J(J+1)$ , obținem (19.98) \*.

Pentru tranzițiile de dipol  $J \rightarrow J+1$  și  $K \rightarrow K$  (vezi (19.76)): pentru  $\Delta m_J = 0$  (componente  $\pi$ , momentul de dipol al tranziției este paralel cu câmpul  $\mathcal{E}$ ) obținem

$$\delta_{m_J, m_J} = \Delta E_{J+1, K, m_J} - \Delta E_{J, K, m_J} = 2P\mathcal{E} \frac{Km_J}{J(J+1)(J+2)} \quad (19.100)$$

și pentru  $\Delta m_J = \pm 1$  (componente  $\sigma$ , momentul de dipol al tranziției este perpendicular pe  $\mathcal{E}$ )

$$\delta_{m_J, m_J \pm 1} = \Delta E_{J \pm 1, K, m_J \pm 1} - \Delta E_{J, K, m_J} = P\mathcal{E} \frac{K(2m_J \mp J)}{J(J+1)(J+2)}. \quad (19.101)$$

\*Formula (19.98) se obține ușor prin metodele mecanicii cuantice, luând valoarea medie a energiei de perturbare  $-(\mathbf{P} \mathcal{E})$ , corespunzătoare stării cu valori date ale lui  $J$ ,  $K$  și  $m_J$ .

Distanțele dintre subnivele vecine ( $\Delta m_J = 1$ ) pentru  $K = J$  fiind egale în baza relației (19.98) cu  $\frac{P\mathcal{E}}{J+1}$ , deplasările maxime ale liniilor pentru  $K = J$  și  $m_J = J$  reprezintă, conform cu (19.100) și (19.101),  $\frac{2P\mathcal{E}J}{(J+1)(J+2)}$  și  $\frac{3P\mathcal{E}J}{(J+1)(J+2)}$  în felul acesta, despicările au ordinul de mărime al mă-

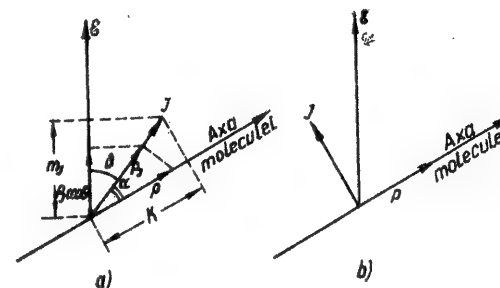


Fig. 19.11. — Proiecția momentului de dipol al moleculei: a — pentru o moleculă de tip giroscop simetric; b — pentru o moleculă liniară.

rimii  $P\mathcal{E}/J$  și descresc proporțional cu  $1/J$ . Pentru  $P = 10^{-18}$  C.G.S.E.S. (1 debye) și  $\mathcal{E} = 1000$  V/cm obținem

$$\frac{P\mathcal{E}}{J} = \frac{10^{-18} \cdot 1000}{300} \frac{1}{J} \text{ erg} = \frac{3,3 \cdot 10^{-18}}{J} \text{ erg} = \frac{0,017}{J} \text{ cm}^{-1} = \frac{500}{J} \text{ MHz}, \quad (19.102)$$

adică despicările sînt apreciabile chiar în cazul unor  $J$  mari. În domeniul microundelor, pentru o frecvență  $\nu = 1 \text{ cm}^{-1} = 30\,000 \text{ MHz}$ ,  $\frac{\Delta \nu}{\nu}$  este de ordinul a  $10^{-2} - 10^{-3}$ .

În cazul moleculelor liniare și al moleculelor de tip giroscop asimetric (care au un moment de dipol și, prin urmare, aparțin grupurilor punctuale  $C_{\infty v}$  și  $C_2$ ,  $C_s$  și respectiv  $C_{2v}$ ) se obține numai un efect Stark pătratic. Aceasta se datorește faptului că valoarea medie a momentului de dipol într-un sistem de coordonate fix poate fi diferită de zero, așa cum se poate arăta (vezi mai jos) numai în cazul existenței unei degenerări a nivelelor de energie (în afară de degenerarea în raport cu  $m_J$ ). În cazul moleculelor de tip giroscop simetric există o degenerare în raport cu  $K$ , fapt datorită căruia valoarea medie a momentului de dipol pentru  $K \neq 0$  este diferită de zero. În cazul moleculelor liniare și al moleculelor de tip giroscop asimetric, degenerarea în raport cu  $K$  nu are loc, deoarece în primul caz  $K = 0$ , iar în cel de-al doilea caz degenerarea se înlătură cu ocazia trecerii de la

cazurile-limită ale giroscopelor simetrice alungit și turtit la giroscopul asimetric (vezi § 19.6, p. 658).

În conformitate cu reprezentările intuitive, proiecția medie a momentului de dipol al unei molecule în rotație pe orice direcție în spațiu este nulă în amândouă aceste cazuri. Acest lucru se vede imediat în cazul moleculei liniare: cu ocazia rotației ei efectuate în jurul unei axe perpendiculare pe axa moleculei (fig. 19.11 b), valoarea medie a momentului de dipol orientat după axa moleculei este nulă.

Egalitatea cu zero a valorii medii a momentului de dipol pentru stările nedegenerate rezultă din faptul că pentru un sistem atomic, cu ocazia ogindirii tuturor coordonatelor în origine ( $\xi' = -\xi$ ,  $\eta' = -\eta$ ,  $\zeta' = -\zeta$ ), energia  $E$ , momentul mecanic  $\mathbf{J}$  și proiecția lui  $J_z$  nu se modifică (din punctul de vedere al reprezentărilor intuitive momentul mecanic își păstrează direcția, operatorul  $\hat{M}_D = \hbar \mathbf{J}$  nu-și schimbă semnul), iar momentul de dipol își schimbă semnul. Se constată astfel că, pentru aceleași valori ale lui  $E$ ,  $J$  și  $m_J$ , momentul de dipol este de semn opus, ceea ce este imposibil dacă starea este nedegenerată, însă poate avea loc în cazul unor stări degenerate între ele și care diferă prin orientări opuse ale momentului de dipol. În această situație trebuie avut în vedere că momentul sistemului reprezintă valoarea medie a operatorului momentului de dipol  $\mathbf{P} = \sum e_i \mathbf{r}_i$  (vezi (4.33)), care, pentru o stare nedegenerată, trebuie să

aibă o valoare bine determinată.

Menționăm că din concluzia trasă, care de altfel are un caracter general (vezi [70], p. 128), rezultă, cu privire la un nucleu cu stări nedegenerate (în cazul unor  $E$ ,  $J$  și  $m_J$ ), egalitatea cu zero a momentului de dipol electric al nucleului. Același lucru are loc și pentru momentele electrice de ordinul  $2^3, 2^5, \dots, 2^l$  ( $l$  impar) și pentru momentele magnetice de ordinul  $2^3, 2^5, \dots, 2^l$  ( $l$  par), deoarece momentele corespunzătoare își schimbă semnul cu ocazia ogindirii în originea coordonatelor, analog cu momentul de dipol [30]. În felul acesta, pentru nuclee sînt posibile momente electrice de ordinul  $2^l$  ( $l$  par) și momente magnetice de ordinul  $2^l$  ( $l$  impar). Obținem astfel unul dintre rezultatele expuse fără demonstrație în § 16.1 (vezi p. 507).

Pentru o moleculă liniară, despicarea pătratică a nivelelor de rotație este descrisă de formula

$$\Delta E_{Jm_J} = \frac{P^2 g^2}{BJ(J+1)} \frac{J(J+1) - 3m_J^2}{2(2J-1)(2J-3)}; \quad \Delta E_{00} = -\frac{P^2 g^2}{6B} \quad (19.103)$$

$(J > 0) \qquad \qquad \qquad (J = 0)$

Această formulă se obține prin metodele mecanicii cuantice în a doua aproximație a teoriei perturbațiilor, calculîndu-se corecția pentru energie (vezi [70], p. 231).

$$\Delta E_{Jm_J} = \sum_{J', m_J'} \frac{|P_{Jm_J, J'm_J'}|^2 g^2}{E_J - E_{J'}}, \quad (19.104)$$

unde  $P_{Jm_J, J'm_J'}$  sînt elementele de matrice ale energiei momentului de dipol luate după funcțiile stărilor  $J'm_J$  și  $Jm_J$ ; în cazul considerat,  $J' = J \pm 1$  și  $m_J' = m_J$ , adică suma se reduce la doi termeni.

Formula (19.103) se obține cu aproximație din considerente intuitive analizînd influența cîmpului electric asupra unei molecule în rotație (vezi [70], p. 229, și [42], p. 252), influență proporțională cu raportul mic  $\gamma = \frac{P\mathcal{E}}{BJ(J+1)}$  dintre energia moleculei în cîmp și energia

de rotație  $E_{\text{rot}} = BJ(J+1)$ . Se constată că energia suplimentară este diferită de zero și, ca ordin de mărime, este  $P\mathcal{E}\gamma = \frac{(P\mathcal{E})^2}{BJ(J+1)}$ . În particular, în cazul rotației moleculei în

jurul unei axe perpendiculare pe cîmpul  $\mathcal{E}$  (fig. 19.12), ceea ce corespunde la  $m = 0$ , energia suplimentară se obține pe seama unei viteze mai mari de rotație a dipolului în cazul orientării lui în sensul cîmpului decît în cazul unei orientări de sens opus (vezi fig. 19.12 a și b). Variația momentului mecanic  $M_D = I\omega$  este egală cu momentul forței  $P\mathcal{E} \cos \varphi$  ( $\omega$  fiind viteza un-

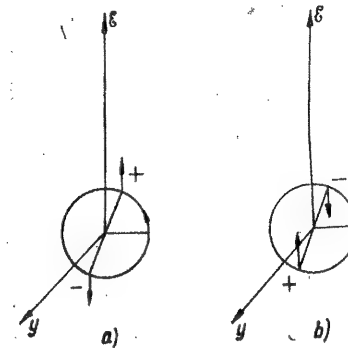


Fig. 19.12. — Rotația unei molecule liniare în jurul unei axe perpendiculare pe cîmp: a — orientarea dipolului în sensul cîmpului; b — orientarea dipolului în sens opus față de cîmp.

ghiulară a moleculei al cărei moment de inerție este  $I$ , iar  $\varphi$  unghiul de rotire al dipolului care este o funcție de timp). Avem

$$\frac{dM_D}{dt} = I \frac{d\omega}{dt} = P\mathcal{E} \cos \varphi. \quad (19.105)$$

Înlocuind aproximativ pe  $\varphi$  prin  $\omega_0 t$ , unde  $\omega_0$  este viteza unghiulară la momentul  $t = 0$  și integrînd (19.105), obținem

$$\omega = \omega_0 + \frac{P\mathcal{E}}{I\omega_0} \sin \omega_0 t = \omega_0 \left( 1 + \frac{1}{2} \frac{P\mathcal{E}}{I\omega_0^2} \sin \omega_0 t \right), \quad (19.106)$$

de unde se vede că, în cazul unui raport  $\frac{P\mathcal{E}}{\frac{1}{2} I\omega_0^2} = \frac{P\mathcal{E}}{E_{\text{rot}}}$  mic,  $\omega$  diferă puțin de  $\omega_0$ . Mediînd

energia de rotație  $\frac{1}{2} I\omega^2$ , la  $\frac{1}{2} I\omega_0^2$  se adaugă o energie egală cu

$$\Delta E = \frac{1}{8} P\mathcal{E} \frac{P\mathcal{E}}{\frac{1}{2} I\omega_0^2}; \quad (19.107)$$

înlocuind pe  $\frac{1}{2} I\omega_0^2$  prin  $BJ(J+1)$ , obținem o expresie care pentru  $m_J = 0$  diferă de (19.103)

numai prin factorul  $\frac{J(J+1)}{\left(J - \frac{1}{2}\right)\left(J - \frac{3}{2}\right)} \approx 1$ .

Conform cu (19.103), distanța dintre subnivelele vecine este

$$\Delta E_{Jm_J} - \Delta E_{J, m_J+1} = \frac{P\mathcal{E}}{BJ(J+1)} \frac{6m_J + 3}{2(2J-1)(2J-3)}, \quad (19.108)$$

ceea ce pentru  $m_J = J$  dă o mărime de ordinul a  $P\mathcal{E} \frac{1}{J} \frac{P\mathcal{E}}{BJ(J+1)}$ ,

adică o mărime mai mică cu factorul  $\gamma = \frac{P\mathcal{E}}{BJ(J+1)}$  decât în cazul unei despicări liniare a nivelelor (vezi mai înainte, p. 669). Pentru  $P = 10^{-18}$  C.G.S.E.S. și  $\mathcal{E} = 1\,000$  V/cm,  $P\mathcal{E} = 0,017$  cm<sup>-1</sup> = 500 MHz și, în cazul unor energii de rotație de ordinul a  $1 - 10$  cm<sup>-1</sup> adică de ordinul a 30 000–300 000 MHz, raportul  $\gamma$  este de ordinul  $10^{-2} - 10^{-3}$ .

Este important că, datorită proporționalității dintre despicarea nivelelor de rotație (și despicarea corespunzătoare a liniilor spectrale) și pătratul intensității cîmpului, aceste despicări cresc rapid o dată cu creșterea cîmpului.

Se poate obține formula pentru despicarea pătratică prin efect Stark în cazul unor molecule de tip giroscop asimetric; mărimea despicării este o funcție a parametrului  $\kappa$  (vezi (19.59)), care caracterizează asimetria giroscopului [288]. Formula pentru energia suplimentară în cîmp electric este de forma

$$\Delta E_{Jm_J} = (A_{J\tau}(\kappa) + B_{J\tau}(\kappa) m_J^2) P\mathcal{E}^2, \quad (19.109)$$

unde  $A_{J\tau}$  și  $B_{J\tau}$  sînt niște constante care descresc o dată cu creșterea lui  $J$  și care depind de  $\tau = K_{-1} - K_1$  (vezi (19.86)). Analog cu (19.103),  $\Delta E_{Jm_J}$  depinde de  $m_J^2$ . Pentru giroscopale puțin asimetrice, cum și în cazul general al nivelelor apropiate, cînd distanța dintre nivelele vecine ale giroscopului este de ordinul a  $P\mathcal{E}$ , despicarea, pătratică a nivelelor în cîmp electric trece într-o despicare liniară.

În cazul liniilor de rotație în absorbție, efectul Stark se observă cu ușurință în domeniul microundelor. Concomitent se pot observa direct tranzițiile dintre subnivele cu ocazia despicării Stark prin metoda rezonanței electrice în fascicule moleculare: sub acțiunea cîmpului electric alternativ de frecvență  $\nu$  perpendicular pe cîmpul electric constant, au loc tranziții de rezonanță între subnivelele cu  $\Delta m = 1$  pentru o frecvență a cîmpului care coincide cu frecvența tranziției.

Importanța deosebită a studiului efectului Stark constă în aceea că pe baza despicării Stark găsite experimental se pot determina valorile momentelor de dipol ale moleculelor. Prin metoda absorbției microundelor s-au obținut un mare număr de date cu privire la momentele de dipol ale moleculelor.

În spectroscopia microundelor, efectul Stark joacă un rol important și din punct de vedere metodic. Sub acțiunea unui cîmp electric alternativ se obține o despicare a liniilor care variază periodic în timp, lucru care poate fi utilizat în spectrografele de microunde pentru modularea frecvenței. Asemenea spectrografe de microunde cu *modulație Stark* se utilizează actualmente pe scară largă [70]; frecvențele de modulare pot fi foarte diferite, însă de cele mai multe ori se alege o frecvență de modulare de ordinul a 100 kHz.

Pentru o serie de molecule, valorile momentelor de dipol au fost găsite prin metoda rezonanței electrice în fascicule moleculare, metodă care permite să se obțină date destul de exacte. Această metodă importantă este analogă metodei de rezonanță magnetică în fascicule moleculare, numai că în instalațiile respective (vezi schema din fig. 14.14, p. 478) toate cîmpurile magnetice se înlocuiesc prin cîmpuri electrice. Focalizarea fasciculului se realizează cu ajutorul cîmpurilor constante neomogene  $A$  și  $B$ , care deviază particulele din fascicul în sensuri opuse, iar tranzițiile au loc sub acțiunea cîmpului alternativ de frecvență radio care se aplică peste cîmpul omogen constant  $C$ , existent între cîmpurile  $A$  și  $B$ . Devierea particulelor din fasciculul molecular care străbate cîmpul electric neomogen, ca urmare a existenței la acestea a unui moment de dipol, poate fi utilizată pentru sortarea moleculelor în rotație după stări care diferă prin valorile lui  $J$ . În particular putem izola molecule aflate într-o anumită stare și obține o emisie forțată în formă pură. Acest lucru a fost realizat de către Prohorov și Basov într-un generator molecular [256] (vezi p. 175). O instalație analogă a fost elaborată de către cercetători americani\* [257]. În fasciculul molecular care străbate un cîmp electric neomogen, moleculele aflate în stări diferite sînt deviate în mod diferit; moleculele aflate în starea excitată  $E_1$ , deviate într-un anumit mod, pătrund în rezonatorul acordat pe frecvența de tranziție  $\nu = \frac{1}{h}(E_1 - E_0)$  în domeniul microundelor, din starea excitată  $E_1$  în

starea neexcitată (sau mai puțin excitată)  $E_0$ . Sub acțiunea cîmpului de frecvență radio, moleculele emit o radiație care, la rîndul ei, stimulează emiteria radiației de către alte molecule. Dacă puterea din rezonator este mai mică decât puterea emisiei forțate, atunci are loc autoexcitarea: generarea oscilațiilor cu o frecvență de rezonanță  $\nu$ . Starea staționară a generatorului este determinată de efectul de saturație, în care caz, creșterea în continuare a puterii de emisie devine imposibilă din cauza creșterii puterii pierderilor. Dat fiind că probabilitatea tranzițiilor de pe nivelul excitat în domeniul microundelor este foarte mică și, prin urmare, lărgimile acestui nivel și ale liniei emise sînt mici, se obține o putere de rezoluție foarte mare și este posibilă o stabilizare a frecvenței cu o precizie extraordinară, de ordinul a  $10^{-11}$ .

Să analizăm acum efectul Zeeman pentru nivelele de rotație ale moleculelor. În cazul moleculelor avînd un moment mecanic electronic și, prin urmare, un moment magnetic electronic, pentru molecule paramagnetice despicarea nivelelor este de același ordin de mărime  $\mu_B H$  ca în cazul atomilor (vezi § 14.1, p. 442). Pe noi ne va interesa însă cazul obișnuit al molecu-

\* Această instalație a fost denumită de ei „maser”, ceea ce înseamnă *microwave amplification by stimulated emission of radiation* (amplificare în domeniul microundelor cu ajutorul radiației de emisie stimulată). Denumirea de „maser” se utilizează frecvent pentru amplificatoarele paramagnetice din domeniul microundelor, iar denumirea analogă de „laser” (*light amplification*, adică amplificarea luminii) pentru amplificatoarele cuantice de lumină în domeniul optic (vezi sfîrșitul § 5.4, p. 175).



lelor stabile cu moment electronic nul (vezi sfârșitul § 19.1, p. 640)\*, când despicarea Zeeman a nivelelor de rotație este determinată de momente magnetice foarte mici, de ordinul magnetonului nuclear, legate de rotația moleculelor (vezi § 2.5, p. 66). Reprezentînd în mod analog momentul de rotație sub forma

$$\mu_J = g_J \mu_{\text{nuc}} J, \quad (19.110)$$

obținem energia suplimentară în câmp magnetic egală cu

$$E = -(\mu_J H) = -g_J \mu_{\text{nuc}} J_z H = -g_J \mu_{\text{nuc}} H m_J (m_J = J, J-1, \dots, -J), \quad (19.111)$$

adică fiecare nivel de rotație se despică în  $2J + 1$  subnivele. În mod corespunzător are loc despicarea liniilor de rotație, despicare analogă efectului Zeeman în câmp slab pentru nivelele electronice de energie ale atomilor. Momentele de rotație ale nucleelor sînt foarte mici; mărimile  $g_J \mu_{\text{nuc}}$  nu reprezintă decît zecimi sau chiar sutimi de magnetoni nucleari. De aceea și valoarea despicării Zeeman este mică. În câmpuri magnetice de ordinul a 10 000 gauss, ea nu depășește, de regulă, cîțiva MHz ( $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ , vezi (16.11)).

Mărimile momentelor magnetice de rotație pot fi găsite cu ocazia studiului efectului Zeeman la liniile de absorbție în domeniul microundelor, cum și prin metoda rezonanței magnetice în fascicule moleculare. Cu ajutorul ultimei metode au fost determinate cu mare precizie valorile momentelor magnetice de rotație ( $\mu_{Jz}$ )<sub>max</sub>, vezi (16.6)) ale moleculelor de hidrogen și deuteriu.

Pentru  $H_2$

$$\left. \begin{aligned} \frac{\mu_J}{J} = \frac{\mu_J}{1} = g_J \mu_{\text{nuc}} &= (0,8829 \pm 0,0007) \mu_{\text{nuc}} & \text{pentru } J = 1 \\ \frac{\mu_J}{J} = \frac{\mu_J}{2} = g_J \mu_{\text{nuc}} &= (0,882265 \pm 0,000035) \mu_{\text{nuc}} & \text{pentru } J = 2 \end{aligned} \right\} \quad (19.112)$$

și pentru  $D_2$

$$\frac{\mu_J}{J} = \frac{\mu_J}{1} = g_J \mu_{\text{nuc}} = (0,442884 \pm 0,000052) \mu_{\text{nuc}} \text{ pentru } J = 1. \quad (19.113)$$

După cum arată datele experimentale, există abateri mici de la proporționalitate între  $\mu_J$  și  $J$ . Raportul  $\mu_H/\mu_D$  diferă și el întrucîtva de raportul maselor  $M_D/M_H$ .

Valorile momentelor magnetice de rotație pot fi evaluate pe cale teoretică; se constată astfel că pătura electronică rămîne puțin în urmă față de nuclee în timpul rotației moleculei. Menționăm că, în cazul general al moleculelor poliatomice, în locul unui singur factor  $g_J$ , care leagă vectorii  $\mu = \mu_J$  și  $J$  (vezi (14.31)) trebuie introdus tensorul de rangul al doilea  $g_{\beta\gamma}$ , care leagă liniar — într-un sistem mobil — componentele  $\mu_{J\beta}$  ale momentului magnetic  $\mu$  de componentele  $J_\gamma$  ale momentului mecanic  $J$  ( $\beta, \gamma = x, y, z$ ). În felul acesta, în conformitate cu re-

\* În legătură cu efectul Zeeman în cazul moleculelor paramagnetice, vezi [70], p. 259.

prezentările intuitive, momentul magnetic, solidar legat cu molecula, nu coincide ca direcție cu momentul ei mecanic. În conformitate cu mecanica cuantică, momentul magnetic într-o anumită stare, în general, reprezintă o anumită mărime medie  $\mu$  analogă momentului de dipol și polarizabilității.

## § 19.9. INFLUENȚA MOMENTELOR NUCLEARE ASUPRA NIVELELOR DE ROTAȚIE ȘI A LINIILOR DE ROTAȚIE

Existența unor momente ale nucleelor se resimte în mare măsură asupra nivelelor de rotație ale moleculelor, condiționînd structura hiperfină a acestor nivele. Spre deosebire de atomi, pentru care rolul principal îl joacă structura magnetică legată de momentele magnetice ale nucleelor, în cazul moleculelor al căror moment electronic este nul rolul principal îl joacă structura electrică legată de momentele de cvadripol ale nucleelor.

Energia suplimentară a nucleului, care are spinul  $I$  și un moment de cvadripol  $Q$ , într-un câmp electric neomogen, orientat după axa  $\zeta$  și formînd un unghi  $\vartheta$  cu direcția vectorului  $I$ , este determinată cu ajutorul formulelor

$$(16.19) - (16.23), \text{ în care } \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial z} \text{ trebuie înlocuit prin } \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \zeta}; \text{ prin } J \text{ trebuie în-}$$

țeles momentul de rotație al moleculei. Avem

$$\Delta E_J^{(cvadr)} = eQ \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \zeta^2} \frac{3/4 C(C+1) - I(I+1)J(J+1)}{2I(2I-1)J(2J-1)}, \quad (19.114)$$

unde  $C = F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)$ ;  $F$  determină valoarea momentului mecanic total al moleculei  $F = I + J$ . Deosebirea față de cazul ato-

mului constă în aceea că gradientul cîmpului electric  $\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \zeta} = -\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \zeta^2} = -q_\zeta$ ,

luat după direcția  $\zeta$  fixă în spațiu, depinde de rotația moleculei și este necesar să se treacă la gradientul cîmpului într-un sistem fix, solidar legat cu molecula. Gradientul cîmpului creat de pătura electronică a moleculei într-un sistem mobil nu depinde de rotația moleculei și reprezintă o caracteristică a cîmpului respectiv.

Cu ocazia trecerii de la sistemul fix  $\xi, \eta, \zeta$  ( $\zeta$  este direcția vectorului  $J$  care coincide cu direcția cîmpului electric neomogen, condiționat de învelișul electronic al moleculei aflate în rotație, vezi p. 514; acolo direcția cîmpului a fost notată cu  $z$ ) la un sistem mobil, pentru o moleculă de tip giroscop simetric cu axa de simetrie  $z$  avem [70]

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \zeta^2} = \left[ \frac{3K^2}{J(J+1)} - 1 \right] \frac{J}{2J+3} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2}. \quad (19.115)$$

Pentru o moleculă liniară ( $K=0$ ), (19.115) se reduce la

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \zeta^2} = -\frac{J}{2J+3} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2}. \quad (19.116)$$



Energia suplimentară (19.114) capătă forma

$$\Delta E_F^{(cvadr)} = \frac{B \left( 3 \frac{K^2}{J(J+1)} - 1 \right)}{2I(2I-1)(2J-1)(2J+3)} \left[ \frac{3}{4} C(C+1) - I(I+1)J(J+1) \right], \quad (19.117)$$

unde

$$B = eQ \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = eQq_s \quad (19.118)$$

este constanta de interacțiune cvadripolară, egală cu produsul dintre momentul de cvadripol și gradientul câmpului  $q_s = -\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial z} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2}$ , luat după axa de simetrie a moleculei.

Pentru molecule de tip giroscop asimetric se obține o expresie mai complicată,

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \zeta^2} = \varphi_a(J, \kappa) \frac{\partial^2 \varphi}{\partial a^2} + \varphi_b(J, \kappa) \frac{\partial^2 \varphi}{\partial b^2} + \varphi_c(J, \kappa) \frac{\partial^2 \varphi}{\partial c^2}, \quad (19.119)$$

unde  $\frac{\partial^2 \varphi}{\partial a^2} = -\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial a}$ ,  $\frac{\partial^2 \varphi}{\partial b^2} = -\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial b}$ ,  $\frac{\partial^2 \varphi}{\partial c^2} = -\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial c}$  sînt componentele gradientului câmpului

electric după axele principale de inerție, iar  $\varphi_a(J, \kappa)$ ,  $\varphi_b(J, \kappa)$  și  $\varphi_c(J, \kappa)$  niște funcții de numărul cuantic  $J$  și de parametrul  $\kappa$ , care caracterizează asimetria giroscopului.

Constantele de interacțiune cvadripolară în diversele cazuri au valori cuprinse între limite destul de largi, de la câțiva MHz pînă la cîteva mii de MHz, adică dela  $10^{-4}$  pînă la  $10^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . În mod corespunzător, despicările liniilor de rotație în absorbție în domeniul microundelor pot fi destul de mari. Tabloul observat în spectru și determinat de mărimea acestor despicări (în cazul giroscopului simetric, în conformitate cu formula (19.117)) și de regulile de selecție  $\Delta F = 0, \pm 1$ ,  $\Delta J = 0, \pm 1$  și  $\Delta I = 0$  (aceleași ca și în cazul structurii hiperfine în spectrele atomice, vezi p. 534), poate fi foarte complicat.

Am analizat cazul despicării hiperfine determinate de un nucleu avînd spinul  $I \neq 0$ . Dacă însă molecula conține cîteva nuclee de acest gen, atunci tabloul de despicare se complică și mai mult.

O importanță deosebită prezintă determinarea pe baza datelor experimentale a constantelor de interacțiune cvadripolară. Aceste constante pot fi găsite studiindu-se în domeniul microundelor structura hiperfină electrică a liniilor de rotație în absorbție, cum și prin metoda rezonanței electrice în fascicule moleculare formate din molecule ale căror nivele de rotație prezintă o structură electrică hiperfină.

Nu vom analiza aici efectul Stark pentru asemenea molecule, efect care stă la baza determinării constantelor de interacțiune cvadripolară prin metoda rezonanței electrice în fascicule moleculare (pentru tratarea acestei chestiuni, vezi [70], [42] și [43]).

Cunoscînd constanta de interacțiune cvadripolară și calculînd pe cale teoretică valoarea gradientului câmpului electric, se poate găsi momentul de cvadripol al nucleului și, invers, cunoscînd valoarea momentului de

cvadripol, se poate găsi gradientul câmpului. Determinarea gradientelor câmpurilor electrice care acționează în interiorul moleculelor asupra nucleelor prezintă un mare interes din punctul de vedere al studierii proprietăților învelișurilor electronice ale moleculelor și, în particular, legat de studiul distribuției densității electronice în cazul unor diverse tipuri de legături chimice.

Structura magnetică hiperfină pentru molecule al căror moment electronic este nul este condiționată de interacțiunea momentelor magnetice ale nucleelor cu momentele magnetice de rotație ale moleculei. Energia de interacțiune este de forma (vezi (2.79) și (2.83),  $J = F$ ,  $J_1 = I$ ,  $J_2 = J$ )

$$E = A(IJ) = A \frac{F(F+1) - I(I+1) - J(J+1)}{2}, \quad (19.120)$$

unde constanta  $A$ , proporțională cu momentul magnetic al nucleului și cu momentul de rotație, este foarte mică, de ordinul a 1–100 kHz. De aceea este foarte mică și despicarea magnetică hiperfină. Această despicare se poate observa în cazul liniilor de rotație în absorbție în domeniul microundelor. Asemenea cercetări necesită utilizarea unor spectrografe de micro-unde cu o mare putere de rezoluție (vezi p. 665).

Influența momentelor nucleare asupra nivelelor de rotație și asupra liniilor de rotație se observă însă nu numai în despicarea lor hiperfină. În cazul moleculelor care au simetrie și conțin nuclee echivalente, diversele nivele de rotație prezintă *ponderi statistice diferite*, care depind de valoarea spinului nuclear  $I$ . Aceasta conduce la efectul de *alternare a intensităților* liniilor de rotație în spectrele moleculare (atît a liniilor de rotație pură, cît și a liniilor de vibrație-rotatie și electronice — de vibrație-rotatie). Diversele ponderi statistice ale nivelelor de rotație trebuie luate în considerare și la efectuarea calculului termodinamice [110].

Vom analiza ponderile statistice ale nivelelor de rotație, utilizînd exemplul moleculelor biatomice cu nuclee identice și avînd un spin  $I = 1/2$ . Din categoria unor asemenea molecule face parte molecula de hidrogen  $H_2$ , care conține doi protoni ( $I_p = \frac{1}{2}$ ). Însumînd, spinii celor două nuclee, obținem spinul total

$$I = 1, 0. \quad (19.121)$$

Așa cum se poate arăta, stările care au un spin rezultat  $I = 1$  și  $I = 0$  se bucură de proprietăți de simetrie diametral opuse. Starea cu  $I = 1$  este simetrică (*s*), iar starea cu  $I = 0$  — antisimetrică (*a*) în raport cu permutarea nucleelor identice. Față de permutarea nucleelor identice se deosebesc de asemenea și stările de rotație, și anume stările cu  $J$  pari ( $J = 0, 2, 4, \dots$ ) sînt simetrice, iar stările cu  $J$  impar ( $J = 1, 3, 5, \dots$ ) antisimetrice. Simetria stării moleculei cu valori date ale lui  $I$  și  $J$  este determinată de simetria față de spinul rezultat al nucleelor și de simetria în raport cu rotația. Ca urmare, obținem proprietățile de simetrie prezentate în tabela 19.5.

Așa cum s-a arătat în capitolul 3 (vezi p. 86), toate stările sistemului atomic care conțin particule identice cu spin semîntreg sînt antisimetrice în raport cu permutarea unor asemenea particule; prin urmare în cazul considerat ( $I = 1/2$ ), stările totale ale moleculei sînt antisimetrice\*.

Tabela 19.5  
Simetria stărilor moleculei constituite din două nuclee identice cu  $J = \frac{1}{2}$

Valorile lui $I$	Simetria stării nucleului	Valorile lui $J$	Simetria stării de rotație	Simetria stării moleculei
1	s	0, 2, 4, 6, ...	s	s
0	a	0, 2, 4, 6, ...	s	a
1	s	1, 3, 5, ...	a	a
0	a	1, 3, 5, ...	a	s

De aceea, în cazul unui  $J$  par sînt posibile numai stările cu  $I = 0$ , iar în cazul unui  $J$  impar stările cu  $I = 1$ . Ponderea statistică a stărilor cu  $I = 0$  este  $(2I + 1)(2J + 1) = (2J + 1)$ , iar cea a stărilor cu  $I = 1$  este  $(2I + 1)(2J + 1) = 3(2J + 1)$ . În felul acesta există două specii de molecule, molecule cu  $I = 0$ , care se pot găsi în stări de rotație cu  $J$  par ( $J = 0, 2, 4, \dots$ ), și molecule cu  $I = 1$ , care se pot găsi în stări cu  $J$  impar ( $J = 1, 3, 5, \dots$ ); pentru ultimele, ponderile statistice sînt de trei ori mai mari decît pentru primele.

Moleculele în stări *para*, cu  $I = 0$ , se transformă foarte lent în molecule aflate în stări *orto*, cu  $I = 1$ \*, și de aceea amestecul unor asemenea molecule se poate trata ca un amestec de două gaze. În particular pentru hidrogen, obținem *para-hidrogen*, format din molecule cu  $I = 0$ , adică molecule aflate în stări cu  $J = 0, 2, 4, \dots$  și *orto-hidrogen*, format din molecule cu  $I = 1$ , adică molecule aflate în stări cu  $J = 1, 3, 5, 7, \dots$ . La temperaturi înalte ( $kT \gg 2B$ ), avem de trei ori mai multe molecule de orto-hidrogen decît molecule de para-hidrogen. Dimpotrivă, la temperaturi foarte joase ( $kT \ll 2B$ ), în conformitate cu (19.32), toate moleculele se află în stări cu  $I = 0$ . Dacă încălzim brusc un asemenea gaz, răcit în prealabil vreme îndelungată (multe săptămîni sau chiar luni), el este format numai din para-hidrogen și din el lipsesc molecule aflate în stări de rotație cu  $J$  impar [292].

Existența a două varietăți de hidrogen — para-hidrogen și orto-hidrogen — a fost stabilită experimental de către Bonhoefer și Harteck [293] și de alți cercetători [79]; ea constituie o dovadă evidentă a rolului

\* Acest lucru este valabil dacă starea de vibrație și starea electronică a moleculei sînt simetrice. În cazul unei molecule biatomice, starea de vibrație este totdeauna simetrică față de permutarea nucleelor identice, iar starea electronică este simetrică pentru majoritatea covârșitoare a moleculelor homonucleare (cu excepția moleculei  $O_2$ ).

\*\* Din cauza interdicției tranzițiilor între stări simetrice și antisimetrice în raport cu spinul nucleului. Această interdicție este aproape riguroasă.

spinului nuclear, cum și o confirmare a justității clasificării stărilor moleculelor după simetria lor.

Deosebirea în ce privește ponderile statistice dintre nivelele de rotație cu  $J$  par și impar se manifestă și în alternarea intensităților liniilor de rotație în spectrele moleculare ale hidrogenului. În particular, în spectrele Raman de rotație pură (posibile pentru toate moleculele biatomice, în particular și pentru molecule formate din atomi identici, vezi § 19.2, p. 644) cu regula de selecție  $\Delta J = \pm 2$  (vezi (19.35)), liniile corespunzătoare tranzițiilor dintre nivelele pare 0-2, 2-4, 4-6..., sînt mai puțin intense decît liniile corespunzătoare tranzițiilor 1-3, 3-5, 5-7..., în conformitate cu populațiile nivelelor

$$\text{și } \left. \begin{aligned} n_J &= (2J + 1) n_0 e^{-\frac{E_J}{kT}} \text{ pentru } J = 0, 2, 4, \dots \\ n_J &= 3(2J + 1) n_0 e^{-\frac{E_J}{kT}} \text{ pentru } J = 1, 3, 5, \dots \end{aligned} \right\} \quad (19.122)$$

În cazul în care nucleele identice care formează molecula biatomică au un spin oarecare  $I$ , raportul ponderilor stărilor antisimetrice și simetrice se constată a fi egal (fără luarea în considerare a factorului  $2J + 1$ ) cu  $\frac{I_i}{I_i + 1}$ . Pentru  $I_i = \frac{1}{2}$  obținem raportul 1/3, obținut mai înainte pentru stări antisimetrice și simetrice față de spinul rezultat al nucleelor  $I$ . Pentru  $I = 1$ ; raportul  $\frac{I_i}{I_i + 1} = \frac{1}{2}$ ; stările totale ale moleculei sînt simetrice și ponderea statistică a stărilor de rotație simetrice ( $J = 0, 2, 4, \dots$ ) este de două ori mai mare decît ponderea statistică a stărilor antisimetrice ( $J = 1, 3, 5, \dots$ ). Un asemenea caz are loc pentru deuteriu,  $D_2$ , și azot,  $N_2^{14}$ . În particular pentru moleculele de azot se observă intensități alternate în spectrul Raman de rotație pură: liniile 0-2, 2-4, 4-6... sînt de două ori mai intense decît liniile 1-3, 3-5, 5-7...

Un caz aparte este cazul  $I_i = 0$ ; atunci  $\frac{I_i}{I_i + 1} = 0$  și sînt posibile numai stări nucleare simetrice. Dat fiind că pentru  $I_i = 0$  stările totale ale moleculei sînt simetrice față de permutarea nucleelor identice, se realizează numai stările de rotație simetrice cu  $J = 0, 2, 4, \dots$ .

Pentru moleculele poliatomice care se bucură de simetrie și conțin nuclee echivalente, se pot de asemenea determina ponderile statistice ale diverselor stări de rotație (vezi monografia lui Godnev [110], p. 212).

Proprietățile de simetrie ale funcțiilor de undă de rotație și ponderile statistice ale nivelelor de rotație corespunzătoare pot fi găsite analizîndu-se proprietățile funcției de undă

\* Pentru molecula de oxigen  $O_2^{16}$ , starea electronică fundamentală este antisimetrică față de permutarea nucleelor identice, și de aceea, dimpotrivă, sînt posibile numai stările de rotație antisimetrice (vezi p. 927).

totale a moleculei în raport cu permutarea nucleelor echivalente. Vom scrie funcția de undă totală sub forma

$$\psi_{\text{tot}} = \psi(x, \rho, \theta, \sigma) = \psi_{\text{el}}(x) \psi_{\text{vibr}}(\rho) \psi_{\text{rot}}(\theta) \psi_{\text{nuc}}(\sigma), \quad (19.123)$$

care diferă de (17.66) prin prezența factorului  $\psi_{\text{nuc}}(\sigma)$ , care depinde de coordonatele de spin  $\sigma$  ale nucleelor. Funcția  $\psi(x, \rho, \theta, \sigma)$  este simetrică față de permutarea oricăror două nuclee identice în cazul unor nuclee cu  $I$  întreg ( $I = 0, 1, 2, 3, \dots$ ) și antisimetrică în cazul unor nuclee cu  $I$  semîntreg ( $I = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$ ). În cazul unor funcții  $\psi_{\text{el}}(x)$  și  $\psi_{\text{vibr}}(\rho)$  simetrice, aceasta determină simetria sau antisimetria produsului  $\psi_{\text{rot}}(\theta) \psi_{\text{nuc}}(\sigma)$ . Dacă  $\psi_{\text{tot}}$  este simetrică, atunci  $\psi_{\text{rot}}(\theta)$  și  $\psi_{\text{nuc}}(\sigma)$  se bucură de aceeași simetrie (ambele sînt simetrice sau

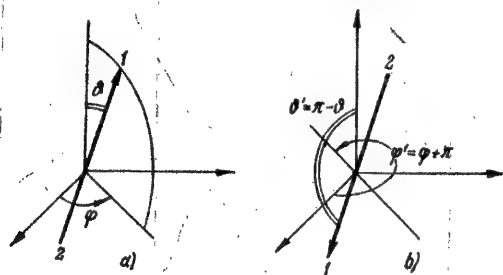


Fig. 19.13. — Oglindirea în originea coordonatelor: a — pozițiile inițiale ale nucleelor; b — acțiunea oglinirii în origine.

ambele antisimetrice), iar dacă  $\psi_{\text{tot}}$  este antisimetrică, cele două funcții prezintă simetrii opuse. Așa cum am menționat la sfîrșitul § 19.1 (vezi p. 641), pentru orice moleculă liniară oglinirea în originea coordonatelor, operație de care este legată clasificarea stărilor moleculei în pozitive și negative, înseamnă inversarea orientării axei moleculei. Cu acest prilej, unghiurile  $\theta$  și  $\varphi$ , care determină orientarea axei moleculei (vezi fig. 19.13), se transformă în unghiurile  $\theta' = \pi - \theta$  și  $\varphi' = \varphi + \pi$ ; obținem astfel  $\cos \theta' = -\cos \theta$ ,  $\sin \theta' = \sin \theta$ ,  $e^{i\varphi'} = -e^{i\varphi}$  și, în consecință, funcțiile de undă de rotație  $\psi_{\text{rot}}(\theta)$ , care coincid și cu funcțiile de undă unghiulare  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  (vezi (6.44) și tabela 6.3, p. 211), își păstrează semnul pentru  $J = l$  par și și-l inversează pentru  $J = l$  impar, cu alte cuvinte sînt pozitive, respectiv negative. În cazul tratat al moleculei biatomice cu nuclee identice, permutarea nucleelor identice conduce la inversarea axei moleculei și funcțiile de undă pozitive sînt simetrice față de permutarea nucleelor, iar cele negative antisimetrice. În felul acesta, pentru  $J$  par, funcțiile de undă  $\psi_{\text{rot}}(\theta, \varphi)$  sînt simetrice, iar pentru  $J$  impar antisimetrice, așa cum se indică în tabela 19.5. Funcțiile de undă nucleare, în cazul unui spin al nucleului  $I'$ , pot fi scrise sub forma

$$\psi_{\text{nuc}}(\sigma) = \chi_{I'm'_1}(\sigma_1) \chi_{I'm'_2}(\sigma_2), \quad (19.124)$$

unde  $m'_1$  și  $m'_2$  sînt valorile proiecției spinului, care variază între  $I'$  și  $-I'$ . Avem  $(2I' + 1)^2$  funcții; dintre acestea  $2I' + 1$  funcții  $\chi_{m'm'} = \chi_{I'm'}(\sigma_1) \chi_{I'm'}(\sigma_2)$  ( $m' = I', I' - 1, \dots, -I'$ ) sînt simetrice, iar din restul funcțiilor se pot construi  $(2I' + 1)$  funcții simetrice

$$\chi_{m'_1 m'_2}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_{I'm'_1}(\sigma_1) \chi_{I'm'_2}(\sigma_2) + \chi_{I'm'_1}(\sigma_2) \chi_{I'm'_2}(\sigma_1)) \quad (m'_1 \neq m'_2)$$

și  $(2I' + 1)$  funcții antisimetrice

$$\chi_{m'_1 m'_2}^- = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_{I'm'_1}(\sigma_1) \chi_{I'm'_2}(\sigma_2) - \chi_{I'm'_1}(\sigma_2) \chi_{I'm'_2}(\sigma_1)), \quad (m'_1 \neq m'_2).$$

În total avem  $(2I' + 1)$  funcții antisimetrice și  $(2I' + 1) + (2I' + 1) I' = (2I' + 1) (I' + 1)$  funcții simetrice, ceea ce dă un raport al ponderilor statistice  $\frac{(2I' + 1) I'}{(2I' + 1) (I' + 1)} = \frac{I'}{I' + 1}$ .

În cazul particular  $I' = 0$  avem numai o singură funcție simetrică  $\chi_{00}$ , iar în cazul particular  $I' = 1/2$  — o singură funcție antisimetrică  $\chi_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}^-$  ( $I = I'_1 - I'_2 = 0$ ,  $m_I = 0$ ) și trei funcții

simetrice  $\chi_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}^+, \chi_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}^+, \chi_{-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}^+$  ( $I = I'_1 + I'_2 = 1$ ,  $m_I = 1, 0, -1$ ), vezi cazul atomu-

lui de heliu, p. 336. În cazul general, valorilor  $I = 2I', 2I' - 2, \dots$  ale spinului total le corespund funcțiile simetrice, iar valorilor  $I = 2I' - 1, 2I' - 3, \dots$  funcții antisimetrice, lucru de care ne putem ușor convinge dacă alegem din cele  $(2I' + 1)^2$  funcții (simetrice și antisimetrice) ansambluri de  $2I' + 1$  funcții cu  $I$  dat și cu valori ale lui  $m_I = m'_1 + m'_2$  variind de la  $I$  pînă la  $-I$ , începînd cu ansamblul  $I = 2I'$ ; de exemplu, pentru  $I' = 1$  avem 9 funcții  $\chi_{1,1}, \chi_{0,0}, \chi_{-1,-1}, \chi_{1,0}, \chi_{0,-1}, \chi_{-1,1}, \chi_{1,-1}, \chi_{0,0}, \chi_{-1,-1}$ , ceea ce dă un ansamblu de cinci funcții simetrice  $\chi_{1,1}, \chi_{1,0}, \chi_{0,0}, \chi_{0,-1}, \chi_{-1,-1}$  ( $I = 2$ ,  $m_I = 2, 1, 0, -1, -2$ ), un ansamblu de trei funcții antisimetrice  $\chi_{1,0}, \chi_{1,-1}, \chi_{0,-1}$  ( $I = 1$ ,  $m_I = 1, 0, -1$ ) și, în sfîrșit, funcția simetrică  $\chi_{1,-1}^+$  ( $I = 0$ ,  $m_I = 0$ ).

## Vibrațiile moleculelor biatomice

### § 20.1. VIBRAȚIILE MOLECULELOR BIATOMICKE PRIVITE CA UN CAZ PARTICULAR AL VIBRAȚIILOR MOLECULELOR OARECARE

În afară de importanța pe care o prezintă pentru spectroscopia moleculelor biatomice, analiza vibrațiilor moleculei biatomice este foarte importantă și pentru teorie, ca fiind cel mai simplu caz particular de vibrație al moleculelor oarecare. Vibrațiile moleculelor poliatomice pot fi tratate aproximativ ca un ansamblu de vibrații *normale*, individuale, cu frecvențe diferite, fiecare constând dintr-o variație periodică a poziției nucleelor față de configurația lor de echilibru și, din punctul de vedere al caracteristicilor, într-o măsură mai mare sau mai mică fiind analogă vibrației moleculei biatomice, ultima reducându-se la o variație periodică a distanței dintre nucleele constituente. Din punctul de vedere al simetriei, toate vibrațiile unei molecule poliatomice pot fi împărțite în două clase fundamentale: *vibrații total simetrice* și *vibrații parțial simetrice*.

Vibrații total simetrice sînt vibrațiile care nu perturbă simetria moleculei, adică configurațiile momentane, deplasate, ale nucleelor prezintă aceeași simetrie ca și simetria de echilibru.

Vibrații parțial simetrice sînt acele vibrații pentru care simetria configurațiilor momentane, deplasate este inferioară simetriei configurației de echilibru, cu alte cuvinte acestea sînt vibrații cu ocazia cărora se perturbă simetria configurației de echilibru. Moleculele poliatomice simetrice efectuează totdeauna asemenea vibrații.

Nu este greu să dăm cîteva exemple concrete. Pentru molecula de apă,  $H_2O$ , total simetrice sînt *vibrațiile simetrice* cu ocazia cărora se modifică în același mod lungimile legăturilor  $O-H$  sau vibrația de modificare a unghiului  $H-O-H$  (fig. 20.1 a). Parțial simetrice sînt *vibrațiile antisimetrice*, cu ocazia cărora lungimile legăturilor  $O-H$  variază în moduri diferite: în timp ce una dintre legături se alungește, cealaltă se scurtează (fig. 20.1 b). În primul caz, configurația deplasată este un triunghi echilateral, care-și păstrează simetria  $C_{2v}$ , în cel de-al doilea caz configurația are o altă formă și se bucură numai de simetria  $C_s$ . Pentru molecula de bioxid de carbon,  $CO_2$ , total simetrice sînt vibrațiile *simetrice* ale atomilor

de oxigen față de atomul de carbon (fig. 20.1 c), iar parțial simetrice vibrațiile de deformare perpendiculare față de axa moleculei (fig. 20.1 d). În primul caz, în timpul vibrațiilor, molecula rămâne liniară, păstrându-și simetria  $D_{\infty h}$ , iar în cel de-al doilea caz se curbează, prezentând numai simetria  $C_{2v}$ .

Vibrațiile moleculei biatomice nu-i perturbă simetria atât în cazul unei molecule formate din atomi identici și care vibrează simetric față de centru, de exemplu în cazul moleculei de oxigen,  $O_2$  (fig. 20.1 e), cât și

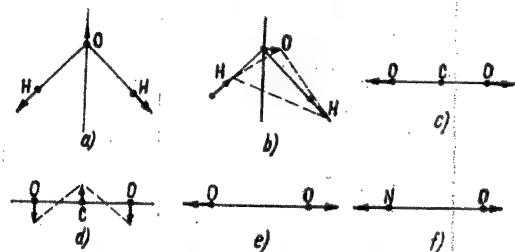


Fig. 20.1. — Oscilații total simetrice și parțial simetrice: a — oscilații simetrice ale  $H_2O$ ; b — oscilații antisimetrice ale  $H_2O$ ; c — oscilații simetrice ale  $CO_2$ ; d — oscilațiile de deformare ale  $CO_2$ ; e — oscilațiile  $O_2$ ; f — oscilațiile  $NO$ .

în cazul unei molecule formate din doi atomi diferiți și care vibrează într-un mod nesimetric, de exemplu în cazul moleculei de oxid de azot,  $NO$  (fig. 20.1 f). În primul caz se păstrează simetria  $D_{\infty h}$ , iar în cel de-al doilea caz simetria  $C_{\infty v}$ . Vibrațiile moleculei biatomice sînt, așadar, vibrații total simetrice. Cele mai asemănătoare cu vibrațiile moleculelor biatomice sînt vibrațiile total simetrice ale moleculelor poliatomice.

Trebuie menționat că în cazul moleculelor biatomice formate din atomii a doi izotopi aparținând aceluiași element (de exemplu  $O^{16}O^{18}$  sau  $N^{14}N^{15}$ ), vibrațiile se produc asimetric față de centru. În acest caz, riguros vorbind, nu există centru de simetrie și molecula în ansamblu prezintă o simetrie  $C_{\infty v}$ . Totuși, învelișul electronic al moleculei prezintă, cu foarte bună aproximație, o simetrie  $D_{\infty h}$  (cu centru de simetrie). În timpul vibrațiilor, simetria învelișului electronic se perturbă, și de aceea asemenea vibrații sînt în oarecare măsură analoge vibrațiilor parțial simetrice ale moleculelor poliatomice.

În cazul unor amplitudini mici, atât vibrațiile moleculelor biatomice, cât și cele ale moleculelor poliatomice pot fi considerate, cu o bună aproximație, ca fiind armonice. O asemenea aproximație are o gamă largă de aplicabilitate și joacă un important rol în studiul vibrațiilor moleculelor. De aceea analiza vibrațiilor se începe totdeauna cu cazul vibrațiilor armonice și numai după aceea se ia în considerare abaterea de la armonicitate: anarmonicitatea.

## § 20.2. VIBRAȚIILE ARMONICE ALE MOLECULEI BIATOMICE

Așa cum s-a arătat în capitolul 17, energia electronică a unei molecule biatomice, tratată ca o funcție de distanța  $\rho$  dintre nuclee și care joacă rolul de energie potențială pentru mișcarea nucleelor în cazul unor distanțe  $\rho$  apropiate de distanța de echilibru  $\rho_e$ , este de forma (17.32),  $U(q) = \frac{1}{2} kq^2$ ,

unde  $q = \rho - \rho_e$  este o coordonată de vibrație, iar  $k$  o constantă de forță, care caracterizează forțele cvasielastice care iau naștere în moleculă cu ocazia abaterii nucleelor de la pozițiile lor de echilibru\*.

Curba de energie potențială  $U(q)$  este o parabolă (fig. 20.2 a), a cărei pantă a ramurilor e cu atât mai mare cu cât constanta de forță  $k$  este mai mare. Energia cinetică a vibrațiilor moleculei este de forma (17.33)

$$T = \frac{1}{2} M \left( \frac{dq}{dt} \right)^2 = \frac{1}{2} M \dot{q}^2 = T(q),$$

unde  $M = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$  este masa redusă a moleculei. În felul acesta ajungem la problema de mecanică clasică a oscilatorului armonic. Soluția ei, de altfel bine cunoscută, reprezintă o oscilație armonică

$$q = q_0 \sin(\omega t + \varphi), \quad (20.1)$$

cu amplitudinea  $q_0$ , faza inițială  $\varphi$  și pulsația

$$\omega = 2\pi\nu = \frac{2\pi}{T} = \sqrt{\frac{k}{M}}, \quad (20.2)$$

unde  $\nu$  este frecvența obișnuită, iar  $T = \frac{1}{\nu}$  perioada.

În conformitate cu (17.32) și (20.1), energia potențială este

$$U = \frac{1}{2} kq^2 = \frac{1}{2} kq_0^2 \sin^2(\omega t + \varphi), \quad (20.3)$$

iar pentru energia cinetică, introducînd în (17.33) valoarea vitezei  $\dot{q} = \frac{dq}{dt} = q_0 \omega \cos(\omega t + \varphi)$  și ținînd seama de (20.2), obținem expresia

$$T = \frac{1}{2} M \dot{q}^2 = \frac{1}{2} M q_0^2 \omega^2 \cos^2(\omega t + \varphi) = \frac{1}{2} k q_0^2 \cos^2(\omega t + \varphi). \quad (20.4)$$

\* În viitor, așa cum se obișnuiește, vom vorbi frecvent nu despre mișcarea nucleelor, ci despre mișcarea atomilor, înțelegînd prin aceasta că este vorba de nucleele acestor atomi (vezi nota de la p. 598).

Energia totală  $E$ , egală cu suma dintre energia cinetică și cea potențială, rămâne constantă în timpul vibrațiilor:

$$E = T + U = \frac{1}{2} k q_0^2 \cos^2(\omega t + \varphi) + \frac{1}{2} k q_0^2 \sin^2(\omega t + \varphi) = \frac{1}{2} k q_0^2. \quad (20.5)$$

Pentru  $q = q_0$  și  $q = -q_0$ , energia totală  $E$  este egală cu energia potențială, iar viteza  $\dot{q} = q_0 \omega \cos(\omega t + \varphi)$  și energia cinetică se anulează.

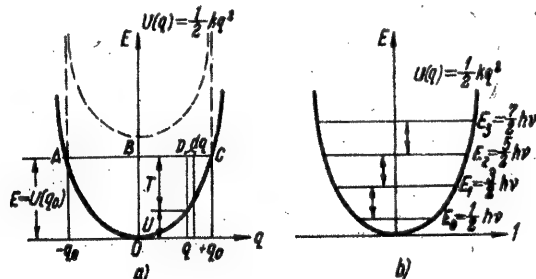


Fig. 20.2. — Oscilațiile armonice ale unei molecule biatomice: a — curba energiei potențiale; b — nivelele de energie.

$[\sin(\omega t + \varphi) = \pm 1, \cos(\omega t + \varphi) = 0]$ ; obținem *punctele de întoarcere ale mișcării clasice* (vezi fig. 20.2 a, punctele A și C), care limitează domeniul în care are loc mișcarea. Pentru  $q = 0$ , adică la trecerea prin poziția de echilibru, valoarea absolută a vitezei este maximă  $[\sin(\omega t + \varphi) = 0, \cos(\omega t + \varphi) = \pm 1, \dot{q} = \pm q_0 \omega]$ , energia totală este egală cu energia cinetică, iar energia potențială se anulează (fig. 20.2 a, punctul B). În figura 20.2 a punctul reprezentativ D oscilează de-a lungul segmentului AC cu frecvență  $\nu = \frac{1}{T}$ , iar ordonata punctului D, în fiecare moment, reprezintă o sumă de segmente, egale în mărime cu energia potențială și cea cinetică la acel moment de timp.

Pentru a efectua o comparație cu rezultatele care se obțin în conformitate cu mecanica cuantică (vezi mai jos, p. 693) este important să se cunoască probabilitatea diverselor valori ale coordonatei  $q$ , adică a diverselor poziții ocupate de punctul reprezentativ. Timpul  $\tau$  de parcurgere a unității de lungime este egal cu o mărime inversă vitezei:

$$\tau = \frac{1}{|\dot{q}|} = \frac{1}{|q_0 \omega \cos(\omega t + \varphi)|} = \frac{1}{q_0 \omega \sqrt{1 - \sin^2(\omega t + \varphi)}} = \frac{1}{q_0 \omega \sqrt{1 - \left(\frac{q}{q_0}\right)^2}}. \quad (20.6)$$

Intervalul de timp în care punctul reprezentativ se găsește între  $q$  și  $q + dq$  este \*

$$\frac{2\tau dq}{T} = \frac{2dq}{q_0 \omega T} \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{q}{q_0}\right)^2}} = \frac{dq}{\pi q_0} \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{q}{q_0}\right)^2}}. \quad (20.7)$$

\* Punctul D străbate porțiunea dintre A și C în timpul  $\frac{T}{2}$ .

Această expresie dă probabilitatea  $w(q)$  dq a diverselor valori ale coordonatei  $q$ . Probabilitatea  $w(q)$  are un minim egal cu  $1/\pi q_0$  pentru  $q = 0$  și tinde spre infinit pe măsură ce ne apropiem de punctele de întoarcere  $q = q_0$  și  $q = -q_0$  ale mișcării clasice. Curba corespunzătoare  $w(q) = \frac{2\tau}{T}$  este reprezentată punctat pe graficul 20.2 a.

Din punct de vedere clasic, caracteristica de bază a vibrației armonice este frecvența ei, care nu depinde de amplitudine. Conform cu (20.2),

$$\omega^2 = D, \quad (20.8)$$

unde

$$D = \frac{1}{M} k \quad (20.9)$$

este o constantă egală cu produsul a două constante care caracterizează molecula: inversul masei  $1/M$  și constanta de forță  $k$ . O asemenea substituție, trivială în cazul unui singur grad de libertate, admite o generalizare destul de rațională pentru cazul vibrațiilor moleculelor poliatomice cu cel puțin trei grade de libertate de vibrație.

Pentru a se face generalizarea în cazul moleculelor poliatomice, este util să obținem concluzia (20.8) pornind de la ecuațiile de mișcare scrise în forma lui Lagrange. După cum se știe, aceste ecuații sînt de forma

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0, \quad (20.10)$$

unde  $q_1, q_2, \dots, q_r$  sînt coordonatele generalizate ale sistemului cu  $r$  grade de libertate, iar

$$L = T - U \quad (20.11)$$

este funcția lui Lagrange.

Dacă energia cinetică depinde numai de vitezele generalizate  $\dot{q}_i$ , iar energia potențială numai de coordonatele generalizate  $q_i$ , atunci

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i}, \quad \frac{\partial L}{\partial q_i} = -\frac{\partial U}{\partial q_i} = F_i, \quad (20.12)$$

unde  $F_i$  sînt forțe generalizate, iar sistemul de ecuații (20.10) capătă forma

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} = -\frac{\partial U}{\partial q_i} = F_i \quad (i = 1, 2, \dots, r). \quad (20.13)$$

În cazul considerat al unui singur grad de libertate  $T = \frac{1}{2} M \dot{q}^2, U = \frac{1}{2} k q^2$ , obținem

$\frac{d}{dt} \left[ \frac{\partial}{\partial \dot{q}} \left( \frac{1}{2} M \dot{q}^2 \right) \right] = -\frac{\partial}{\partial q} \left[ \frac{1}{2} k q^2 \right]$ , adică ecuația obișnuită pentru vibrația armonică,  $M \ddot{q} = -kq$ , care, conform cu (20.9), se poate scrie sub forma

$$\ddot{q} = -\frac{1}{M} k q = -Dq. \quad (20.14)$$



Scriind soluția periodică a ecuației (20.14) sub formă trigonometrică (20.1) sau sub formă exponențială

$$q = q_0 e^{i(\omega t + \varphi)} \quad (20.15)$$

și introducînd-o în (20.14), obținem

$$-\omega^2 q_0 = -Dq_0 \quad (20.16)$$

adică o ecuație liniară omogenă,

$$(D - \omega^2) q_0 = 0, \quad (20.17)$$

în raport cu  $q_0$ , care are o soluție diferită de zero pentru  $D = \omega^2$ , ceea ce conduce la (20.8).

Rezolvînd problema oscilatorului armonic cu ajutorul mecanicii cuantice, se obține binecunoscuta expresie a energiei

$$E = h\nu \left( v + \frac{1}{2} \right), \quad (20.18)$$

unde  $\nu$  este frecvența clasică a vibrațiilor, dată de formula (vezi (20.2))

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{M}}, \quad (20.19)$$

iar  $v$  numărul cuantic de vibrație care parcurge valorile întregi

$$v = 0, 1, 2, \dots \quad (20.20)$$

Formula (20.18) dă nivele de energie nedegenerate echidistante (fig. 20.2 b); diferența de energie dintre două nivele consecutive este

$$E_{v+1} - E_v = h\nu, \quad (20.21)$$

iar frecvența tranziției dintre aceste nivele,

$$\nu = \frac{E_{v+1} - E_v}{h}, \quad (20.22)$$

este riguros egală cu frecvența clasică a vibrațiilor.

După cum se știe, oscilatorul armonic a fost sistemul pentru care Planck a introdus pentru prima oară cuantificarea. Formula inițială a lui Planck era de forma

$$E = h\nu n, \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (20.23)$$

și diferea de formula din mecanica cuantică (20.18) prin lipsa termenului constant  $\frac{1}{2} h\nu$ . Formula (20.18), care conținea termenul  $\frac{1}{2} h\nu$ , a fost propusă pentru prima oară de către Planck

în 1911 (vezi [10], p. 76), însă numai mecanica cuantică a dat posibilitatea să se facă o alegere între formulele (20.18) și (20.23).

În felul acesta există o corespondență foarte importantă între rezultatele mecanicii clasice și teoria cuantică: *pentru un oscilator armonic, frecvența tranziției cuantice dintre două nivele de vibrație vecine coincide cu frecvența clasică a vibrațiilor.*

Spre deosebire de teoria clasică, energia minimă a vibrației armonice nu este nulă, ci

$$E_0 = \frac{h\nu}{2}, \quad (20.24)$$

adică, în starea de vibrație fundamentală  $v = 0$ , molecula are o anumită *energie de ordin zero*. Dat fiind că frecvențele vibrațiilor moleculelor pot fi cuprinse între câteva sute și câteva mii de  $\text{cm}^{-1}$ , de același ordin de mărime este și energia de ordin zero. În particular, pentru molecula de hidrogen,  $\text{H}_2$ , în starea electronică fundamentală cu o frecvență a vibrațiilor de  $4\,400\text{ cm}^{-1}$  (mai precis  $4\,405,3\text{ cm}^{-1}$ ), energia de zero este de  $2\,200\text{ cm}^{-1}$ , adică aproximativ  $\frac{1}{4}\text{ eV}$ . Pentru o frecvență a vibrațiilor de  $1\,000\text{ cm}^{-1}$ , energia

de ordin zero este de  $500\text{ cm}^{-1}$ , adică aproximativ  $0,06\text{ eV}$ . Existența energiei de ordin zero a vibrațiilor trebuie luată în considerare la tratarea unei serii de probleme, în particular la calculele termodinamice, efectuate pe baza unor date moleculare [110].

În conformitate cu (20.5), energiei (20.18) îi corespunde o amplitudină a vibrațiilor clasice definită prin relația

$$E_v = \frac{1}{2} k q_{0v}^2 = h\nu \left( v + \frac{1}{2} \right), \quad (20.25)$$

de unde, ținînd seama de  $k = M\omega^2 = 4\pi^2 M \nu^2$ , găsim

$$q_{0v} = \sqrt{\frac{2E_v}{k}} = \sqrt{\frac{2h\nu \left( v + \frac{1}{2} \right)}{M\omega^2}} = \sqrt{\frac{h \left( v + \frac{1}{2} \right)}{\pi M \omega}} = \sqrt{\frac{h \left( v + \frac{1}{2} \right)}{2\pi^2 M \nu}} \quad (20.26)$$

Cum  $\omega = \sqrt{\frac{k}{M}}$ , avem

$$q_{0v} = \sqrt{\frac{h \left( v + \frac{1}{2} \right)}{\pi \sqrt{kM}}} = \sqrt{\frac{h}{\pi}} \frac{1}{\sqrt{kM}} \sqrt{v + \frac{1}{2}}, \quad (20.27)$$

adică pentru o valoare dată a lui  $v$  amplitudinea vibrațiilor este invers proporțională cu rădăcina de ordinul 4 din masa redusă  $M$  și din constanta de forță  $k$ .

Numeric, pentru amplitudinea  $q_{0v}$  exprimată în ångstromi, găsim

$$q_{0v} = 8,2 \sqrt{\frac{v + \frac{1}{2}}{M \nu}} \text{ Å}. \quad (20.28)$$

unde masa redusă este exprimată în unități de masă atomică (adică  $1,66 \cdot 10^{-24}$  g), iar frecvența  $\nu$  în  $\text{cm}^{-1}$ . Pentru molecula de hidrogen, aflată în stare fundamentală, obținem  $M = \left( \frac{M_H}{2} = \frac{1}{2}, \nu = 4400 \text{ cm}^{-1} \right) q_0 = 0,12 \text{ \AA}$ , ceea ce reprezintă aproximativ 0,16 din distanța de echilibru  $\rho_e = 0,74 \text{ \AA}$ .

Dat fiind faptul că în formula (20.26) intervine raportul dintre energia de vibrație  $E_v$  și constanta de forță  $k$ , care nu diferă prea mult de la o moleculă la alta (de regulă cel mult de 2–3 ori), pentru o energie dată a vibrațiilor amplitudinea lor are un ordin de mărime perfect determinat. Luând  $k = 5 \cdot 10^6 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$ , pentru  $E_v = 1 \text{ eV}$  obținem

$$\sqrt{\frac{2E_v}{k}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-12}}{5 \cdot 10}} = \sqrt{6,4 \cdot 10^{-18}} = 0,25 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 0,25 \text{ \AA}.$$

Mărima  $q_0$  dă valoarea maximă posibilă după teoria clasică pentru coordonata de vibrație în cazul unei energii date. Valoarea medie a coordonatei poate fi caracterizată prin abaterea pătratică medie față de poziția de echilibru

$$Q_v = \sqrt{q_v^2} = \sqrt{q_0^2 \sin^2(\omega t + \varphi)} \quad (20.29)$$

care, cu luarea în considerare a lui (20.26), este  $\left( \sin^2(\omega t + \varphi) = \frac{1}{2} \right)$

$$Q_v = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{q_0^2} = \frac{1}{\sqrt{2}} q_0 = \sqrt{\frac{h \left( \nu + \frac{1}{2} \right)}{4\pi^2 M \nu}} = Q_0 \sqrt{2\nu + 1}, \quad (20.30)$$

unde

$$Q_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} q_0 = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 M \nu}} = \sqrt{\frac{h}{4\pi^2} \frac{1}{\sqrt{kM}}} \quad (20.31)$$

reprezintă valoarea lui  $Q_v$  pentru  $\nu = 0$ . De obicei această mărime, care dă valoarea pătratică medie a coordonatei de vibrație în starea de vibrație de zero, se numește *amplitudinea de zero a vibrațiilor*. Ea reprezintă o unitate comodă pentru lungime atunci cînd se analizează vibrațiile unei anumite molecule.

Pentru tranzițiile de vibrație dintre nivelele de energie ale unui oscilator armonic acționează regula de selecție

$$\Delta \nu = \pm 1, \quad (20.32)$$

adică sînt posibile numai tranziții între nivele vecine, tranziții ale căror frecvențe se determină cu ajutorul formulei (20.19) și sînt egale cu frecvența clasică a vibrațiilor armonice. Se observă o coincidență între frecvențele tranzițiilor 0–1, 1–2, 2–3 ș.a.m.d. (fig. 20.2 b). Prin urmare,

vibrației clasice a oscilatorului armonic cu frecvența  $\nu$  îi corespunde ansamblul tranzițiilor cuantice de aceeași frecvență  $\nu$  între nivelele echidistante vecine ale unei succesiuni infinite (20.18)\*.

Regula de selecție (20.32) este valabilă atît pentru tranzițiile de dipol în emisie și absorbție, posibile pentru molecule biatomice cu moment de dipol (vezi p. 629), cît și pentru tranzițiile din spectrele Raman, posibile pentru toate moleculele biatomice. Prin această regulă de selecție sînt interzise tranzițiile cu variația numărului cuantic de vibrație cu mai mult decît unitatea,  $|\Delta \nu| = 2, 3, 4, \dots$ , adică tranzițiile pentru care frecvențele ar fi fost egale, respectiv, cu  $2\nu, 3\nu, 4\nu, \dots$ , deci *armonice* ale frecvenței fundamentale. În felul acesta, în cazul unei molecule care reprezintă riguros un oscilator armonic, în spectrele de vibrație poate apărea o singură frecvență, și anume frecvența fundamentală a vibrațiilor armonice, determinată de formula (20.19).

Trebuie avut în vedere că în acest caz este importantă nu numai legea armonică (20.1) de variație în timp a coordonatei de vibrație, armonicitatea mecanică, ci și legea armonică de vibrație în timp a momentului de dipol (pentru tranziții în absorbție și emisie) sau a polarizabilității (pentru tranziții în cazul efectului Raman), armonicitatea electrooptică.

Să analizăm în amănunt emisia și absorbția moleculelor al căror moment de dipol variază după o lege armonică. O asemenea lege se obține pentru o moleculă cu un moment de dipol permanent

$$P_0 = e^* \rho_e, \quad (20.33)$$

unde  $e^*$  este sarcina efectivă a atomilor, iar  $\rho_e$  distanța dintre ei\*\*, dacă se admite că în timpul vibrațiilor sarcina efectivă nu se modifică. Atunci

$$P = e^* \rho = e^* [\rho_e + (\rho - \rho_e)] = e^* \rho_e + e^* q = P_0 + P_q, \quad (20.34)$$

unde

$$P_q = e^* q = e^* q_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad (20.35)$$

este momentul de dipol variabil al moleculei, moment care condiționează emisia ultimei.

Din punct de vedere clasic, obținem o emisie analizînd amortizarea oscilatorului cu sarcina  $e^*$ , masa  $M$  și amplitudinea  $a$ , care descrește după legea

$$a = a_0 e^{-\frac{\gamma_0}{2} t}, \quad (20.36)$$

\* Compararea care se face frecvent între vibrațiile clasice și o singură tranziție cuantică 0–1 dintre două nivele are un caracter limitat, vezi mai jos, p. 697.

\*\* Sarcina efectivă corespunde unei anumite distribuții a densității electronice în jurul nucleelor. În cazul unei distribuții simetrice a densității electronice în jurul a două nuclee identice aparținînd unei molecule cu o simetrie  $D_{\infty h}$ , avem  $e^* = 0$  și  $P_0 = 0$ . În cazul moleculelor cu o simetrie  $C_{\infty v}$ , formate din doi atomi diferiți, în cazul general sarcina efectivă nu este nulă,  $e^* \neq 0$ , și în cazul limită al unei molecule pur ionice, de tip  $A+B^-$  (vezi p. 858), coincide cu sarcina electronului,  $e^* = e$ .

unde  $a_0 = q_0$  (vezi (4.89)). Coeficientul de amortizare  $\gamma_0$  se determină cu ajutorul formulei (4.91) și lui îi corespunde probabilitatea (4.103) a emisiei spontane  $A_0$ :

$$A_0 = \gamma_0 = \frac{8\pi^2 e^2 v^2}{3Mc^3} \quad (20.37)$$

În conformitate cu (4.8) (pentru  $g_i = g_k$ ), probabilității de emisie spontană (20.37) îi corespunde probabilitatea de absorbție

$$B_0 = \frac{c^3}{8\pi h v^3} A_0 = \frac{\pi e^2}{3h v M} \quad (20.38)$$

de unde puterea de absorbție (vezi (5.2)) este

$$U_0^{(abs)} = h v \rho(v) n B_0 = \frac{\pi e^2}{3M} n \rho(v), \quad (20.39)$$

unde  $\rho(v)$  este densitatea de radiație de frecvență  $v$ , iar  $n$  numărul particulelor absorbante din unitatea de volum.

Menționăm o împrejurare importantă, și anume că formula (20.39) pentru puterea de absorbție poate fi dedusă pe cale pur clasică, analizându-se absorbția radiației de către  $n$  dipoli din unitatea de volum, dipoli care efectuează vibrații armonice forțate sub acțiunea câmpului electric al unei electromagnetice corespunzătoare, câmp a cărui intensitate se consideră independentă de frecvență în limitele lărgimii liniei de absorbție (vezi, de exemplu, [106], p. 14).

Menționăm de asemenea că formula (20.39) se referă la absorbția radiației cu o densitate de volum  $\rho(v)$ , uniformă după toate direcțiile. În cazul unei radiații orientate, având aceeași densitate și un vector al intensității câmpului electric care coincide cu direcția vibrațiilor dipolilor, puterea de absorbție crește de trei ori, adică

$$U_0^{(abs)} = \frac{\pi e^2}{M} n \rho(v). \quad (20.40)$$

La trecerea de la (20.40) la (20.39), coeficientul  $1/3$  apare ca urmare a medierii lui  $\cos^2 \theta$ , unde  $\theta$  este unghiul dintre direcția intensității câmpului și direcția vibrațiilor dipolului. În cazul unei radiații uniforme în toate direcțiile, acest unghi poate lua orice valoare cuprinsă între 0 și  $\pi$ .

Este necesar să subliniem că din punct de vedere clasic  $n$  este un număr total al oscilatorilor armonici din unitatea de volum, iar din punct de vedere cuantic reprezintă numărul oscilatorilor care se găsesc într-o anumită stare cuantică inițială. Amănunte în legătură cu corespondența dintre teoria clasică și cea cuantică pentru cazul oscilatorului armonic, se pot găsi mai jos, p. 696.

Să analizăm acum efectul Raman. În cazul unei molecule biatomice care are o axă de simetrie preferențială, tensorul polarizabilității se caracterizează prin două polarizabilități:  $\alpha_1 = \alpha_{\parallel}$  de-a lungul axei moleculei, și  $\alpha_2 = \alpha_{\perp}$  de-a lungul unei axe perpendiculare. Să reprezentăm acum pe  $\alpha_1$  și  $\alpha_2$  presupunând că ei variază după o lege armonică cu frec-

vența vibrațiilor  $v = \frac{\omega}{2\pi}$  (vezi (17.137)\*) avînd o formă analogă cu (20.34) și (20.35):

$$\alpha_1 = \alpha_{10} + \alpha_1' q = \alpha_{10} + \alpha_{12}; \quad \alpha_2 = \alpha_{20} + \alpha_2' q = \alpha_{20} + \alpha_{22}, \quad (20.41)$$

unde

$$\alpha_{12} = \alpha_1' q = \alpha_1' q_0 \sin(\omega t + \varphi); \quad \alpha_{22} = \alpha_2' q = \alpha_2' q_0 \sin(\omega t + \varphi). \quad (20.42)$$

$\alpha_{12}$  și  $\alpha_{22}$  reprezintă componentele variabile ale tensorului polarizabilității moleculelor care condiționează efectul Raman cu frecvențele  $\nu_0 - \nu$  și  $\nu_0 + \nu$  ( $\nu_0$  este frecvența luminii incidente). În general, mărimile  $\alpha_1' = \frac{d\alpha_1}{dq}$  și  $\alpha_2' = \frac{d\alpha_2}{dq}$  sînt diferite de zero, ceea ce din punct de vedere clasic, condiționează intensitatea diferită de zero a radiației emise prin efect Raman. Din considerente intuitive ne putem aștepta ca, dat fiind că vibrațiile nucleelor se efectuează de-a lungul axei  $z$ , ele influențează mai mult asupra polarizabilității în lungul axei  $z$  decît asupra polarizabilității în lungul axelor perpendiculare, cu alte cuvinte ne putem aștepta ca polarizabilitatea longitudinală ( $\alpha_1'$ ) să fie mai mare decît polarizabilitatea transversală ( $\alpha_2'$ );  $\alpha_1' > \alpha_2'$ .

Moleculele reale sînt oscilatori anarmonici (adică nearmonici). În cazul în care există o anarmonicitate, nivelele de vibrație nu mai sînt echidistante și frecvențele tranzițiilor 0-1, 1-2, 2-3, ... nu mai coincid; se perturbă de asemenea și regula de selecție (20.32) și devin posibile, pe lângă tranzițiile cu  $\Delta v = \pm 1$ , și tranziții cu  $|\Delta v| > 1$  ( $|\Delta v| = 2, 3, 4, \dots$ ), ale căror frecvențe sînt aproximativ egale cu  $\Delta v \cdot \nu$  ( $2\nu, 3\nu, 4\nu, \dots$ ), adică în afară de frecvența fundamentală mai apar și armonice. Luărî în considerare a armonicității vibrațiilor este consacrat § 20.4. În § 20.3 vom analiza caracteristicile oscilatorului armonic din punctul de vedere al mecanicii cuantice; expunerea are în vedere un cititor care se preocupă de fundamentarea rezultatelor date mai sus, cum și de o confruntare mai detaliată dintre teoria clasică și cea cuantică a unui oscilator armonic.

### § 20.3. CARACTERISTICA OSCILATORULUI ARMONIC DIN PUNCTUL DE VEDERE AL MECANICII CUANTICE

Pentru obținerea caracteristicii stării oscilatorului armonic din punctul de vedere al mecanicii cuantice este necesar să se găsească, ca de obicei, valorile proprii și funcțiile proprii ale operatorului energiei  $\hat{H}$ , corespunzător expresiei clasice  $H(p, q)$  a funcției lui Hamilton, care depinde de impulsurile și coordonatele generalizate. Introducînd impulsul generalizat

\* Pentru a obține (20.41) și (20.42) ca un caz particular al formulelor (17.137), în ultimele trebuie luat:  $\alpha_{xx} = \alpha_1$ ,  $(\alpha_{xx})_0 = \alpha_{10}$ ,  $(\alpha_{xx})_v = \alpha_1' q_0$ ;  $\alpha_{yy} = \alpha_2$ ,  $(\alpha_{yy})_0 = (\alpha_{yy})_v = \alpha_{20}$ ,  $(\alpha_{yy})_v = \alpha_2' q_0$ ;  $\alpha_{xy} = \alpha_{yx} = \alpha_{xx} = 0$ .

$$\begin{aligned} p &= \frac{\partial T}{\partial \dot{q}} = M \dot{q} \text{ în conformitate cu (20.4) și (20.3) avem } H(p, q) = T(p) + U(q) = \\ &= \frac{1}{2M} p^2 + \frac{1}{2} k q^2. \text{ Înlocuind impulsul clasic } p \text{ prin operatorul impulsului } \hat{p} = \frac{h}{2\pi i} \frac{d}{dq} = \\ &= \frac{h}{i} \frac{d}{dq}, \text{ obținem operatorul energiei unui oscilator armonic:} \end{aligned}$$

$$\hat{H} = \frac{1}{2M} \hat{p}^2 + \frac{1}{2} k q^2 = -\frac{h^2}{2M} \frac{d^2}{dq^2} + \frac{1}{2} k q^2, \quad (20.43)$$

ale cărui valori și funcții proprii se găsesc din rezolvarea ecuației lui Schrödinger

$$\hat{H} \psi_v(q) = \left\{ -\frac{h^2}{2M} \frac{d^2}{dq^2} + \frac{1}{2} k q^2 \right\} \psi_v(q) = E_v \psi_v(q). \quad (20.44)$$

Această ecuație admite soluții pentru valori  $E_v$  ale energiei totale, determinate de formulele (20.18) și (20.19). Funcțiile de undă corespunzătoare  $\psi_v(q)$  sînt de forma

$$\psi_v(q) = \frac{1}{N_v} H_v(\beta q) e^{-\frac{\beta^2 q^2}{2}} = \frac{1}{N_v} H_v(\xi) e^{-\frac{\xi^2}{2}}, \quad (20.45)$$

unde  $N_v$  este un factor de normare,  $\xi = \beta q$  o variabilă adimensională, iar  $\beta$  (vezi (20.2) și (20.31)) este

$$\beta = \sqrt{\frac{Mk}{h^2}} = \sqrt{\frac{M^2 \omega^2}{h^2}} = \sqrt{\frac{4\pi^2 M \nu}{h}} = \frac{1}{\sqrt{2} Q_0} = \frac{1}{q_{00}}, \quad (20.46)$$

adică reprezintă o mărime inversă amplitudinii clasice a vibrațiilor pentru starea  $v=0$  (egală cu jumătatea lărgimii treptei de jos din fig. 20.2 b, p. 686).

Funcțiile  $H_v(\beta q) = H_v\left(\frac{q}{q_{00}}\right) = H_v(\xi)$  reprezintă niște polinoame hermitice, polinoame de gradul  $v$ , pentru  $v=0, 1, 2, 3, 4$ , de forma

$$H_0(\xi) = 1, \quad H_1(\xi) = 2\xi, \quad H_2(\xi) = 4\xi^2 - 2, \quad H_3(\xi) = 8\xi^3 - 12\xi, \quad H_4(\xi) = 16\xi^4 - 48\xi^2 + 12. \quad (20.47)$$

Prezența în (20.45) a factorului  $e^{-\frac{1}{2}\xi^2}$  conduce la o suprapunere rapidă a funcțiilor de undă dincolo de limitele domeniului mișcării clasice (pentru  $v=0$ , pentru  $|\xi| > 1$ ). Numărul nodurilor funcțiilor (20.45) este egal cu numărul zerourilor polinoamelor hermitice, număr egal cu  $v$ . Aspectul funcțiilor de undă în cazul unor valori  $v$  mici este reprezentat grafic în figura 20.3 a; fiecare grafic este construit pe  $q$ , dreaptă care reprezintă nivelul corespunzător de energie. În figura 20.3 b este arătată dependența de  $\xi$  a pătratului funcției de undă  $\psi_v^2$ , care determină probabilitatea diverselor valori ale coordonatei. Observăm că pentru starea fundamentală există un singur maxim al probabilității pentru  $\xi = \beta q = 0$ , iar pentru stările excitate se obține o serie de maxime, probabilitatea maximă obținându-se în apropierea punctelor de întoarcere, corespunzătoare mișcării clasice. Cît cît  $v$  este mai mare, cu atît caracterul general al distribuției, conform mecanicii cuantice, a probabilității ca funcție de coordonata de vibrație, se apropie mai mult de distribuția corespunzătoare ce se obține pe baza teoriei clasice și reprezintă abilitatea este diferită de zero în afara mișcării clasice (deși descrește repede), rămîne totdeauna finită și, pentru anumite valori ale coordonatei determinate de pozițiile nodurilor polinoamelor hermitice, se anulează.

O proprietate importantă a funcțiilor de undă ale oscilatorului armonic constă în comportarea lor față de modificarea semnului coordonatei de vibrație  $q$ . La inversarea semnului lui  $q$ ,

funcțiile cu  $v$  par rămîn neschimbate, iar funcțiile cu  $v$  impar își inversează semnele:

$$\left. \begin{aligned} \text{pentru } v=0, 2, 4, \dots \quad \psi_v(q) &= \psi_v(-q), \\ \text{pentru } v=1, 3, 5, \dots \quad \psi_v(q) &= -\psi_v(-q). \end{aligned} \right\} \quad (20.48)$$

Aceasta rezultă imediat din faptul că factorul  $\exp\left(-\beta^2 \frac{q^2}{2}\right)$  nu se modifică la înlocuirea lui  $q$  prin  $-q$ , iar polinoamele hermitice, în cazul lui  $v$  par, conțin numai puteri pare ale

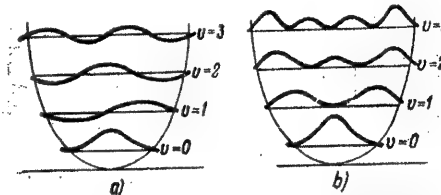


Fig. 20.3. — Funcțiile de undă ale oscilatorului armonic: a — aspectul funcțiilor de undă; b — distribuția probabilității diverselor valori ale coordonatei.

coordonatei și nu-și schimbă semnul, iar în cazul unui  $v$  impar conțin numai puteri impare ale coordonatei și-și schimbă semnul.

Din graficele funcțiilor de undă prezentate în figura 20.3 a se vede intuitiv că funcțiile  $\psi_0$  și  $\psi_2$  sînt pare, iar funcțiile  $\psi_1$  și  $\psi_3$  impare. Trebuie subliniat faptul că împărțirea funcțiilor de undă ale oscilatorului armonic în pare și impare față de operația de inversare a semnului coordonatei de vibrație este legată de invarianța operatorului energiei (20.43) (vezi § 3.2, p. 84) față de această operație, care, împreună cu operația identică, constituie un grup de ordinul doi.

O importanță deosebită în mecanica cuantică la analiza vibrațiilor moleculare, prezintă proprietățile elementelor de matrice ale coordonatei și ale puterilor acesteia. Elementele de matrice \* ale coordonatei

$$(v|q|v') = \int \psi_v(q) q \psi_{v'}(q) dq \quad (20.49)$$

sînt diferite de zero numai pentru  $v' = v \pm 1$ . Pentru  $v' = v + 1$ , calculul ne dă

$$(v|q|v+1) = (v+1|q|v) = \sqrt{\frac{h(v+1)}{8\pi^2 M \nu}} = Q_0 \sqrt{v+1}, \quad (20.50)$$

unde  $Q_0$  este amplitudinea de zero a vibrațiilor (20.31). Este important faptul că valoarea medie a coordonatei este

$$(v|q|v) = \int \psi_v^2(q) q dq = 0. \quad (20.51)$$

Se înțelege că acest rezultat se obține dintr-o dată, fără calcule, din invarianța lui  $\psi_v^2(q)$  față de inversarea semnului coordonatei  $q$ . Dacă se ține seama de (20.50), valoarea medie a pătratului coordonatei este

$$(v|q^2|v) = \sum_{v'} (v|q|v') (v'|q|v) = (v|q|v+1)^2 + (v|q|v-1)^2 = 2Q_0^2 \left(v + \frac{1}{2}\right)^{**}. \quad (20.52)$$

\* Aici se utilizează notațiile lui Dirac pentru elementele de matrice.

\*\* Aceasta este în acord cu (20.30);  $(v|q^2|v) = Q_0^2$ , în particular  $(0|q^2|0) = Q_0^2$ .

Se pot găsi cu ușurință elementele de matrice  $q^k$ , unde  $k$  este un număr întreg oarecare. În cazul unor  $k$  pari sînt diferite de zero elementele de matrice

$$(v|q^k|v), (v|q^k|v \pm 2), (v|q^k|v \pm 4), \dots, (v|q^k|v \pm k);$$

în cazul unui  $k$  impar, elementele de matrice

$$(v|q^k|v \pm 1), (v|q^k|v \pm 3), (v|q^k|v \pm 5), \dots, (v|q^k|v \pm k).$$

Toate celelalte elemente de matrice sînt nule\*.

Menționăm că, utilizînd elementele de matrice de tipul  $(v|q^k|v')$ , se calculează cu ușurință energia suplimentară dacă se tratează vibrațiile anarmonice după metoda teoriei perturbărilor (vezi mai jos, p. 702). Proprietățile elementelor de matrice ale coordonatei sînt deosebit de importante la analiza problemei privind regulile de selecție și probabilitățile de tranziție pentru un oscilator armonic. Să analizăm această problemă mai în amănunt.

În conformitate cu (4.35) și (4.40), probabilitatea tranzițiilor de dipol între nivelele de vibrație  $E_{v'}$  și  $E_{v''}$  este

$$A_{v'v''} = \frac{64\pi^4}{3hc^3} v^3 |P_{v'v''}|^2, \quad (20.53)$$

unde

$$P_{v'v''} = (v'|P(q)|v'') = \int \psi_{v'}(q) P(q) \psi_{v''}(q) dq$$

este elementul de matrice al momentului de dipol  $P$  în funcție de coordonata de vibrație  $q$ . Scriînd momentul de dipol sub forma (20.35) obținem

$$P_{v'v''} = \frac{64\pi^4 v^3 e^{*2}}{3hc^3} (v'|q|v''), \quad (20.54)$$

Dat fiind că elementul de matrice al coordonatei este diferit de zero numai pentru  $v' = v'' + 1$  ( $E_{v'} > E_{v''}$ ), în emisie sînt posibile numai tranzițiile  $1 \rightarrow 0, 2 \rightarrow 1, 3 \rightarrow 2, \dots$  În conformitate cu (20.50) și (20.31), probabilitățile acestor tranziții sînt

$$A_{v+1,v} = \frac{64\pi^4 v^3 e^{*2}}{3hc^3} Q_0^2 (v+1) = \frac{64\pi^4 v^3 e^{*2}}{3hc^3} \frac{h}{8\pi^2 M v} (v+1) = \frac{8\pi^4 v^3 e^{*2}}{3Mc^3} (v+1). \quad (20.55)$$

Pentru tranziția  $1 \rightarrow 0$  obținem o valoare care coincide cu valoarea  $A_0$ , corespunzătoare amortizării oscilatorului clasic (vezi (20.37)). Pentru tranzițiile  $v+1 \rightarrow v$ , probabilitățile  $A_{v+1,v}$  cresc proporțional cu  $v+1$ . În felul acesta,

$$A_{v+1,v} = A_0 (v+1) \quad (20.56)$$

și probabilitățile tranzițiilor  $1 \rightarrow 0, 2 \rightarrow 1, 3 \rightarrow 2, \dots$  se raportează ca numerele  $1:2:3:\dots$ . În conformitate cu (4.8), probabilitățile absorbției și ale emisiei forțate cu ocazia tranzițiilor  $v \rightarrow v+1$  și  $v+1 \rightarrow v$  sînt, respectiv, egale (stările de vibrație sînt nedegenerate) cu

$$B_{v,v+1} = B_{v+1,v} = \frac{e^2}{8\pi h v^3} \frac{8\pi^2 v^3 e^{*2}}{3Mc^3} (v+1) = \frac{\pi e^{*2}}{3h v M} (v+1) = B_0 (v+1), \quad (20.57)$$

unde mărimea  $B_0$ , definită prin formula (20.38), reprezintă probabilitatea tranzițiilor forțate dintre nivelele  $v=0$  și  $v=1$ . Cunoșcînd probabilitățile tranzițiilor forțate  $B_{v,v+1}$  și  $B_{v+1,v}$ , putem determina puterile de absorbție și de emisie forțată și să comparăm rezultatele teoriei cuantice cu rezultatele teoriei clasice, care, așa cum am subliniat în paragraful precedent, conduce la formula (20.39), unde  $n$  este numărul total al dipolilor absorbanți.

\* În legătură cu elementele de matrice de tipul  $(v|q^k|v')$  și  $(v|\hat{p}^k|v')$ , unde  $\hat{p}$  este operatorul impulsului, vezi [55], vol. I, p. 555.

În conformitate cu (5.2), puterile de absorbție și de emisie forțată sînt

$$U_{v,v+1}^{(abs)} = h\nu B_{v,v+1} \rho(v) n_v = h\nu B_0 \rho(v) n_v (v+1) = \frac{\pi e^{*2}}{3M} n_v \rho(v) (v+1) \quad (20.58)$$

și

$$U_{v+1,v}^{(for)} = h\nu B_{v+1,v} \rho(v) n_{v+1} = h\nu B_0 \rho(v) n_{v+1} (v+1) = \frac{\pi e^{*2}}{3M} n_{v+1} \rho(v) (v+1). \quad (20.59)$$

Puterea de absorbție (20.58), chiar pentru  $v=0$ , adică pentru tranziția  $0 \rightarrow 1$ , diferă de expresia clasică (20.39) prin aceea că, în ultima, în locul lui  $n_0$  — numărul moleculelor în starea  $E_0$  — intervine numărul lor total  $n$ .

Totuși puterea de absorbție efectivă, condiționată de moleculele care se găsesc în starea  $E_v$  și al căror număr este  $n_v$  (și poate fi diferit în funcție de condițiile de excitație), este

$$U_{v,v+1}^{(abs)} - U_{v,v-1}^{(for)} = h\nu B_0 \rho(v) n_v (v+1) - h\nu B_0 \rho(v) n_v (v) = h\nu B_0 \rho(v) n_v = \frac{\pi e^{*2}}{3M} \rho(v) n_v, \quad (20.60)$$

adică energia absorbită de molecule în starea  $E_v$  cu ocazia tranzițiilor  $v \rightarrow v+1$  se compensează în parte prin emisia forțată a moleculelor aflate în aceeași stare  $E_v$  cu ocazia tranzițiilor  $v \rightarrow v-1$ . Cu alte cuvinte, probabilitatea de absorbție  $B_{v,v+1} - B_{v,v-1}$  redusă pentru moleculele aflate în starea  $E_v$  este aceeași pentru toate stările de vibrație și egală cu  $B_0$ . Puterea totală de absorbție redusă este

$$U^{(abs)} = \sum_{v=0}^{\infty} (U_{v,v+1}^{(abs)} - U_{v,v-1}^{(for)}) = h\nu B_0 \rho(v) \sum_{v=0}^{\infty} n_v = h\nu B_0 \rho(v) n = \frac{\pi e^{*2}}{3M} \rho(v) n, \quad (20.61)$$

ceea ce coincide cu expresia clasică (20.39). Este important de observat că  $\sum_{v=0}^{\infty} n_v = n$ , independent de populațiile  $n_v$  ale diverselor nivele.

Observăm că rezultatele teoriei cuantice pentru puterea de absorbție coincid perfect cu rezultatele teoriei clasice dacă oscilatorului clasic i se atribuie nu două nivele  $E_0$  și  $E_1$ , ci întregul ansamblu de nivele cuantice ale oscilatorului armonic. Așa cum au arătat Gribkovski, Apanasievici și Stepanov (cei care au dat demonstrația de mai sus a formulei (20.61)), o coincidență similară are loc atît pentru puterea luminescenței în regim staționar cît și pentru legea de extincție a luminescenței [300]. Prin urmare, în cazul unui oscilator armonic există nu numai o corespondență între rezultatele teoriei clasice și a celei cuantice, dar și un perfect acord între cele două rînduri de rezultate.

În cazul efectului Raman, regulile de selecție, condiționate de neegalitatea cu zero a elementelor de matrice de tipul (17.139), în ipoteza că componentele variabile ale tensorului polarizabilității sînt de forma (20.42), sînt aceleași ca și pentru cazul tranzițiilor de dipol în emisie și absorbție. Într-adevăr, elementele de matrice ale acestor componente sînt

$$(v|\alpha_{1q}|v') = \alpha'_1 (v|q|v'), (v|\alpha_{2q}|v') = \alpha'_2 (v|q|v') \quad (20.62)$$

fiind diferite de zero numai pentru  $\Delta v = v - v' = \pm 1$ . În cazul efectului Raman cu frecvența  $\nu_0 - \nu$ , ca și pentru absorbția de dipol, sînt posibile tranzițiile  $0 \rightarrow 1, 1 \rightarrow 2, 2 \rightarrow 3, \dots$ , iar pentru efectul Raman cu frecvența  $\nu_0 + \nu$ , ca și pentru emisia de dipol, sînt posibile tranzițiile  $1 \rightarrow 0, 2 \rightarrow 1, 3 \rightarrow 2, \dots$ . Probabilitățile tranzițiilor corespunzătoare  $v \rightarrow v+1$  și  $v+1 \rightarrow v$  sînt proporționale cu  $(v|q|v+1)^2$ , adică cu  $v+1$  (vezi (20.50)).

Pînă în prezent am considerat că, în conformitate cu (20.34) și (20.41), momentul de dipol și polarizabilitatea sînt funcții liniare de coordonata de vibrație. În cazul general trebuie luat

$$P(q) = P_0 + \left(\frac{dP}{dq}\right)_{q=0} q + \left(\frac{d^2P}{dq^2}\right)_{q=0} q^2 + \dots \quad (20.63)$$

\* Pentru  $v=0$ , emisia forțată nu are loc ( $U_{0,-1}=0$ ).



și

$$\left. \begin{aligned} \alpha_1(q) &= \alpha_{10} + \left( \frac{d\alpha_1}{dq} \right)_{q=0} q + \left( \frac{d^2\alpha_1}{dq^2} \right)_{q=0} q^2 + \dots, \\ \alpha_2(q) &= \alpha_{20} + \left( \frac{d\alpha_2}{dq} \right)_{q=0} q + \left( \frac{d^2\alpha_2}{dq^2} \right)_{q=0} q^2 + \dots, \end{aligned} \right\} \quad (20.64)$$

unde coeficienții termenilor liniari  $\left( \frac{dP}{dq} \right)_{q=0}$ ,  $\left( \frac{d\alpha_1}{dq} \right)_{q=0}$  și  $\left( \frac{d\alpha_2}{dq} \right)_{q=0}$  dau sarcina efectivă  $e^*$  (care nu mai coincide în mod obligatoriu cu sarcina efectivă  $e^* = \frac{P_0}{P_e}$ ) și constantele  $\alpha'_1$  și  $\alpha'_2$ .

Dacă se ia în considerare neliniaritatea momentului de dipol și a polarizabilității (anarmonicitatea electrooptică), devin posibile tranzițiile cu  $\Delta v = 2, 3, \dots$  (pe scama termenilor cu  $q^2, q^3, \dots$ ). Este natural că anarmonicitatea electrooptică, care conduce la apariția în spectrele de vibrație a armoniilor frecvențelor fundamentale de vibrație, să fie tratată concomitent cu problema anarmonicității în general, lucru ce se va face ulterior. Vom menționa numai că, din punctul de vedere al separării mișcării din moleculă, în electronică și de vibrație, expresia (20.63) reprezintă rezultatul medierii momentului de dipol în raport cu funcția de undă electronică (vezi (17.98)) și dezvoltarea ulterioară în serie de puteri a coordonatei de vibrație, iar expresiile (20.64) se construiesc într-un mod mai complicat (lucru semnalat deja la p. 594; amănunte vezi în cap. 23, p. 828).

#### § 20.4. ANARMONICITATEA VIBRAȚIILOR ȘI CONVERGENȚA NIVELELOR DE VIBRAȚIE SPRE LIMITA DE DISOCIERE

Anarmonicitatea vibrațiilor, adică abaterea mișcării de vibrație de la o mișcare armonică, se caracterizează prin abaterea de la parabola  $U^{(0)}(q) = \frac{1}{2}kq^2$  a curbei reale a energiei potențiale  $U(q)$ . Curba reală e apropiată de parabolă în porțiunea sa de jos, în vecinătatea minimumului, apoi se deschide mai repede decât parabola, și una dintre ramurile ei, așa cum am văzut în capitolul 17 (vezi fig. 17.2, p. 565), tinde spre o limită finită. Aceasta conduce la aceea că distanțele dintre nivelele de vibrație consecutive nu rămân constante, ca în cazul oscilatorului armonic, ci se micșorează treptat și se obține tabloul reprezentat în figura 20.4. Nivelele de vibrație se apropie treptat — *converge* — pe măsură ce ne apropiem de limita de disociere. Figura 20.4 corespunde moleculei de hidrogen  $H_2$ ; un tablou analog se obține și pentru alte molecule.

Fenomenul de convergență a nivelelor de vibrație, o dată cu creșterea valorii energiei de vibrație și cu apropierea acestor nivele de limita de disociere, joacă un rol destul de important în spectroscopia moleculară și, în consecință, îl vom discuta mai întâi din punct de vedere calitativ.

Apropierea nivelelor de vibrație pe măsură ce ne apropiem de limita de disociere este legată de proprietatea generală a nivelelor de energie conform căreia acestea din urmă se dispun cu atât mai strâns, cu cât mișcarea

clasică se efectuează într-o zonă mai mare, adică cu cât curba potențială este mai deschisă. Pentru o curbă care are forma de parabolă, așa cum am văzut în § 20.2, se obțin nivele echidistante, dispuse cu atât mai rar cu cât

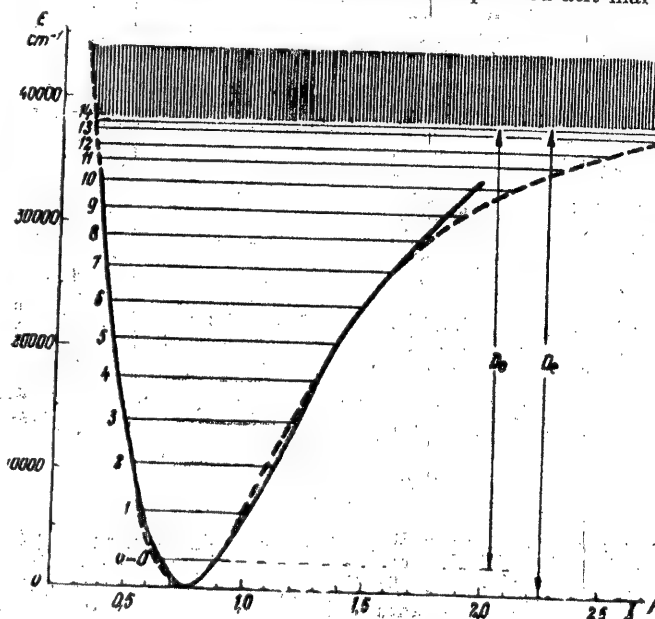


Fig. 20.4. — Curba de energie potențială și nivelele de vibrație pentru molecula de hidrogen.

parabola are ramurile mai apropiate (fig. 20.5 a și b). În cazul unei curbe apropiate de o parabolă în vecinătatea poziției de echilibru, însă ale cărei ramuri se deschid în partea de sus mai rapid decât parabola, nivelele se apropie treptat. Dacă una dintre ramurile curbei tinde spre o limită finită, adică lărgimea ei tinde spre infinit pentru o valoare finită a energiei, așa cum se întâmplă în cazul moleculei, atunci dincolo de limită — dincolo de limita de disociere — se obține un ansamblu continuu de nivele de energie, iar în apropierea limitei de disociere, dinspre partea de jos, se produce o îngheșuire a nivelelor (fig. 20.5 c).

Destul de importantă în acest caz este legea de apropiere a curbei de limită, deoarece de caracterul acestei legi depinde faptul dacă în apropierea limitei se obține un număr finit sau infinit de nivele. Pentru un atom monoatomic, energia potențială a electronului descrește invers proporțional cu distanța  $r$  dintre electron și nucleu și, în apropierea limitei de ionizare, se obține un număr infinit de nivele (fig. 20.5 d), ale căror



energii se determină cu ajutorul formulei (6.13),  $E_n = -\frac{RZ^2}{n^2}$ . Dimpovtrivă, în cazul moleculelor, numărul nivelelor de vibrație este finit; în particular pentru molecula de hidrogen (20.4) se obțin în total numai 15 nivele ( $v = 0, 1, 2, \dots, 13, 14$ ). După ultimul nivel ( $v = 14$ ) urmează limita de disociere, deasupra căreia se găsește ansamblul continuu de nivele.

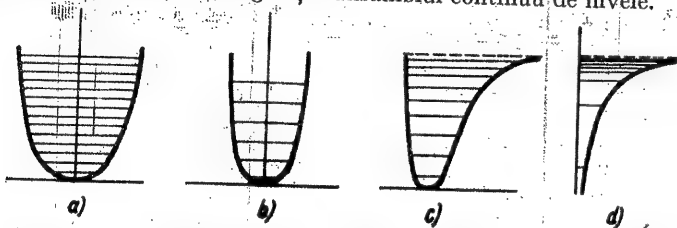


Fig. 20.5. — Dispunerea nivelelor de energie de vibrație: a, b — pentru oscilații armonice; c — convergența nivelelor spre limita de disociere; d — convergența nivelelor spre limita de ionizare în cazul atomului de hidrogen.

Așa cum se poate arăta (vezi [131], p. 69), pentru o mișcare unidimensională, în cazul unei energii potențiale care la infinit variază după legea

$$U = A - \frac{B}{r^\alpha} \quad (20.65)$$

și are o limită  $A$ , numărul infinit de nivele se obține pentru  $\alpha < 2$ . Dacă  $\alpha > 2$ , adică dacă energia potențială tinde destul de repede spre limită, atunci numărul nivelelor este finit; spectrul discret se întrerupe la un anumit nivel, situat la o distanță finită față de limită, în timp ce pentru  $\alpha < 2$  există nivele discrete, oricât de apropiate de limită\*.

Pentru o moleculă biatomică, care se disociază, de regulă în atomi neutri, în cazul unor distanțe mari dintre nucleele acestor atomi are loc totdeauna interacțiunea a două sisteme neutre ca urmare a polarizării lor reciproce (forțe Van der Waals), care descrește mult mai rapid decât indică legea (20.65) cu  $\alpha = 2$  (vezi, de exemplu, [87 a], p. 384). De aceea se și obține numărul de nivele de vibrație finit. În felul acesta, caracterul finit al numărului nivelelor de vibrație pentru o moleculă biatomică este legat de apropierea rapidă a curbei de energie potențială de limita finită atunci când  $\rho = \rho_e + q$  tinde către infinit.

Să analizăm acum așezarea nivelelor de vibrație, luând în considerare expresia analitică a anarmonicității. Formula aproximativă pentru energia de vibrație, care ține seama de anarmonicitate, este de forma\*\*

$$E_v = v \left( v + \frac{1}{2} \right) - vx \left( v + \frac{1}{2} \right)^2. \quad (20.66)$$

\* Dacă se neglijează lărgimea nivelelor.

\*\* În cele ce urmează vom omite factorul  $h$ .

În afară de termenul fundamental, proporțional cu  $\left(v + \frac{1}{2}\right)$  și corespunzător termenului pătratic din expresia energiei potențiale, expresia de mai sus conține și un termen de corecție, proporțional cu  $\left(v + \frac{1}{2}\right)^2$  și care este condiționat de anarmonicitate.

Constanta  $x$  caracterizează anarmonicitatea și nu depășește ca valoare câteva sutimi, adică nu este prea mare. Această constantă are valoarea cea mai mare în cazul moleculei de hidrogen  $H_2$ , cum și în cazul unor hidruri. Pentru  $H_2$ , ea are valoarea 0,0285.

Formula (20.66) poate fi dedusă dacă se pornește de la dezvoltarea în serie a energiei potențiale  $U(q) = \varepsilon_{el}(\rho)$  după formula (17.28). Pentru amplitudini nu prea mari, când dezvoltarea în serie are sens, anarmonicitatea poate fi luată în considerare în mod aproximativ, introducând drept termeni de corecție la

$$U^{(0)}(q) = \frac{1}{2} kq^2 \quad (20.67)$$

termenii care conțin puterea a treia și a patra a lui  $q$ , care pot fi scriși sub forma

$$U'(q) = aq^3 + bq^4, \quad (20.68)$$

unde

$$a = \frac{1}{6} \left( \frac{d^3 U}{dq^3} \right)_{q=\rho_e} = \frac{1}{6} \left( \frac{d^3 U}{dq^3} \right)_{q=0} \quad (20.69)$$

și

$$b = \frac{1}{24} \left( \frac{d^4 U}{dq^4} \right)_{q=\rho_e} = \frac{1}{24} \left( \frac{d^4 U}{dq^4} \right)_{q=0} \quad (20.70)$$

Termenul cubic  $aq^3$  este impar în raport cu  $q$ , el își schimbă semnul la o schimbare de semn a lui  $q$  și determină asimetria curbei de energie potențială. În figura 20.6 este arătată influența acestui termen; pentru valori negative ale lui  $a$  din (20.68), în partea din dreapta, comparativ cu parabola, curba este mai puțin abruptă decât în partea stângă, fapt care într-adevăr trebuie să se observe la curbe potențiale reale (vezi fig. 20.4). Într-adevăr, de regulă,  $a$  este negativ. Termenul de gradul al patrulea este par în raport cu  $q$  și nu modifică simetria curbei. Pentru  $b > 0$ , curba se prezintă de amândouă părțile mai abruptă, pentru  $b < 0$  de amândouă părțile mai puțin abruptă.

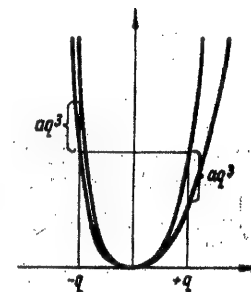


Fig. 20.6. — Influența termenului cubic asupra altrei curbei de energie potențială.

S-ar putea părea că termenul de gradul al patrulea nu trebuie luat în considerare, deoarece în dezvoltare el este mic în comparație cu termenul cubic. Dacă raportul

$$\frac{aq_0^3}{\frac{1}{2}kq_0^2} \approx \lambda, \quad (20.71)$$

unde

$$\lambda \ll 1,$$

atunci rezultă

$$\frac{bq_0^4}{\frac{1}{2}kq_0^2} \approx \lambda^2. \quad (20.72)$$

Totuși, în expresia finală a energiei, amândoi acești termeni dau (așa cum se poate dovedi prin calcul pe baza mecanicii cuantice) corecții de același ordin de mărime  $\lambda^2$ , proporționale cu  $\left(v + \frac{1}{2}\right)^2$ .

Corecția de ordinul de mărime  $\lambda$  s-ar fi putut obține prin medierea termenului  $aq^3$ . În prima aproximație trebuie luată valoarea lui medie, considerând mișcarea ca fiind armonică. însă, chiar din punct de vedere clasic, la o mediere după o mișcare de vibrație armonică, termenul  $aq^3 = aq_0^3 \sin(\omega t + \varphi)$ , fiind impar, se anulează. Același rezultat se obține și la aplicarea metodei mecanicii cuantice din teoria perturbațiilor; corecția din prima aproximație (aplicată energiei), condiționată de termenul  $aq^3$ , ca urmare a imparității acestuia este nulă:

$$\Delta E^{(1)} = \langle v | aq^3 | v \rangle = a \langle v | q^3 | v \rangle = 0. \quad (20.73)$$

În felul acesta, corecția de ordinul de mărime  $\lambda$  lipsește. În cea de-a doua aproximație, termenul  $aq^3$  conduce la o corecție a cărei valoare este

$$\sum_{v'} \frac{\langle v | aq^3 | v' \rangle \langle v' | aq^3 | v \rangle}{E_v - E_{v'}} = \sum_{v'} \frac{a^2 \langle v | q^3 | v' \rangle^2}{E_v - E_{v'}}. \quad (20.74)$$

Corecția (20.74) este proporțională cu  $a^2$  și totdeauna este negativă. Aceași corecție, ca ordin de mărime, o dă și termenul  $bq^4$  în prima aproximație a teoriei perturbațiilor:

$$\overline{bq^4} = \langle v | bq^4 | v \rangle = b \langle v | q^4 | v \rangle. \quad (20.75)$$

Semnul corecției (20.75) este determinat de semnul constantei  $b$ , deoarece  $\overline{q^4} = \langle v | q^4 | v \rangle$  este pozitiv. Prin urmare, corecția totală la energie  $\Delta E^{(2)}$  de ordinul  $\lambda^2$  se compune din (20.74) și (20.75) și calculul ei dă (vezi, de exemplu, [135], p. 94, și [55], vol. I, p. 558):

$$-\left(a^2 \frac{30 Q_0^3}{v} - b 6 Q_0^3\right) \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + c, \quad (20.76)$$

unde

$$c = -\left(a^2 \frac{7 Q_0^3}{2 v} - b \frac{3}{2} Q_0^3\right). \quad (20.77)$$

Neglijând constanta aditivă  $c$ , care dă numai o mică deplasare a tuturor nivelelor de energie de vibrație (mică în comparație cu energia de zero  $\frac{1}{2} v_0$ ), obținem o corecție la energie de

forma

$$-v x \left(v + \frac{1}{2}\right)^2, \quad (20.78)$$

unde

$$x = \frac{1}{v} \left(a^2 \frac{30 Q_0^3}{v} - b 6 Q_0^3\right). \quad (20.79)$$

care coincide cu cel de-al doilea termen din formula (20.66); constanta  $x$  este exprimată prin intermediul coeficienților  $a$  și  $b$  din (20.68).  $x > 0$  chiar pentru un  $b$  pozitiv, dacă acesta nu este prea mare; ultima situație, cu mici excepții, are loc în realitate.

Dacă se ține seama de termenii cu puteri mai mari ( $q^5$  și  $q^6$ ) din dezvoltarea (17.28), cum și de corecțiile corespunzătoare aproximațiilor următoare ale teoriei perturbațiilor și condiționate de termenii  $aq^3$  și  $bq^4$ , se obține o corecție  $\Delta E^{(4)}$  de ordinul  $\lambda^4$  (corecția de ordinul  $\lambda^3$  se anulează din aceleași motive ca și corecția de ordinul  $\lambda$ , ca fiind impară în raport cu  $q$ ), care este de forma

$$v y \left(v + \frac{1}{2}\right)^3, \quad (20.80)$$

unde  $y \ll x \ll 1$ . În unele cazuri, această corecție trebuie luată în considerare, și pentru determinarea poziției nivelelor de vibrație trebuie folosită formula cu trei termeni în locul formulei cu doi termeni (20.66). Cu această ocazie trebuie subliniat însă că formula cu doi termeni de tipul (20.66) se poate obține nu numai în cazul unei luări în considerare aproximative a termenilor  $aq^3$  și  $bq^4$  din dezvoltarea (17.88), ci și în cazul în care se pornește de la curba completă a energiei potențiale de tipul celei reprezentative în figura 17.2, făcând anumite ipoteze cu privire la alura ei (vezi mai jos, § 20.5, p. 708).

Să analizăm dependența de  $v$  a distanțelor dintre nivelele consecutive de energie, dependență care rezultă din formula cu doi termeni (20.66). Avem

$$\Delta E_{v,v+1} = E_{v+1} - E_v = v - 2vx(v+1) = v[1 - 2x(v+1)]. \quad (20.81)$$

Diferențele de energii și frecvențele tranzițiilor  $v \rightarrow v+1$  descresc liniar o dată cu creșterea lui  $v$  și pentru tranzițiile 0-1, 1-2, 2-3 ș.a.m.d. Obținem seria de frecvențe

$$v(1-2x), v(1-4x), v(1-6x), \dots, \quad (20.82)$$

care nu coincid între ele și descresc ca mărime. În același timp, frecvența tranziției 0-1 — frecvența fundamentală a vibrațiilor moleculei, care se obține din experiență — nu coincide cu frecvența oscilatorului armonic  $v$  dată de formula (20.19). Notînd constantele  $v$  și  $x$  care intervin în formula (20.66), în care energia se socotește față de valoarea ei pentru  $\rho = \rho_e$  (față de minimumul curbei de energie potențială), cu indicele  $e$  (de la cuvîntul latin *equilibrium*, „echilibru”), (20.66) și (20.81) se scriu sub forma

$$E_v = v_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - v_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2, \quad (20.83)$$

$$\Delta_1 E = \Delta E_{v,v+1} = v_e [1 - 2x_e(v+1)]. \quad (20.84)$$

Frecvența tranziției 0-1 este

$$v_{0,1} = v_e(1-2x_e) = v_e - 2v_e x_e, \quad (20.85)$$

adică este mai mică decât  $v_e$  cu dublul coeficientului ce stă în fața termenului pătratic din (20.83).

Diferențele frecvențelor (20.82) ale tranzițiilor consecutive  $\Delta_2 E = \Delta E_{v-1,v} + \Delta E_{v,v+1}$  (diferențele de ordinul doi) sînt

$$\Delta_2 E = 2v_e x_e \quad (20.86)$$

și rămîn constante cu condiția valabilității formulei cu doi termeni (20.83). Într-adevăr, pentru o serie de molecule, primele diferențe (20.84) descresc aproape liniar o dată cu creșterea lui  $v$ , iar diferențele de ordinul doi (20.86) rămîn constante.

Drept exemplu pot servi datele pentru molecula HCl. Așezarea nivelelor  $v = 0, 1, 2, 3, 4$  este arătată în figura 20.7\*. În dreapta sînt indicate datele experimentale pentru valorile energiilor de vibrație (în  $\text{cm}^{-1}$ ), diferențele și diferențele de ordinul doi. Diferențele de ordinul doi sînt practic constante și dau pentru  $2x_e$  valoarea  $103 \text{ cm}^{-1}$ . În conformitate cu (20.85) obținem  $v_e = v_{0,1} + 2x_e v_e = 2886 \text{ cm}^{-1} + 103 \text{ cm}^{-1} = 2989 \text{ cm}^{-1}$ . În acest caz, pentru  $x_e$  se obține valoarea 0,0172.

Un interes deosebit prezintă extrapolarea formulei (20.83) spre limita de disociere, corespunzătoare convergenței nivelelor de vibrație, adică anulării primei diferențe (20.84). În ipoteza valabilității relației (20.83), adică în cazul unei legi riguros liniare de descrescere a primelor diferențe,

$$D_e = \frac{v_e}{4x_e} = \frac{v_e^2}{4x_e v_e} \quad (20.87)$$

În felul acesta  $D_e$  se exprimă prin raportul dintre patratul lui  $v_e$  și  $x_e v_e$ , adică prin intermediul unor mărimi determinate direct din experiență.

Formula (20.87) se poate obține cu ușurință în felul următor\*\*. Limitei de disociere îi corespunde, în general vorbind, o valoare fracționară a lui  $v$ ; există un ultim nivel discret

\* Această așezare a fost determinată cu ajutorul liniilor de zero ale bandelor de absorbție în infraroșu 0-1, 0-2, 0-3 și 0-4; vezi mai jos, p. 712.

\*\* În literatură există afirmații în legătură cu caracterul aproximativ al formulei (20.87). În cazul unei legi riguros pătratice (20.83) pentru energie, această formulă este riguroasă, în particular în cazul unei energii potențiale exprimate cu ajutorul formulei lui Morse; vezi mai jos, p. 708.

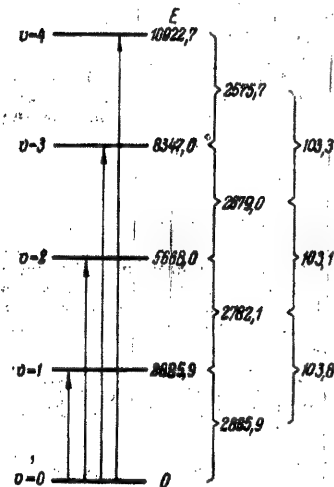


Fig. 20.7. — Nivelele de energie ale moleculei HCl.

pentru energia de disociere  $D_e$  extrapolarea dă valoarea

posibil cu  $v = v_{\max}$ , iar următorul nivel cu  $v = v_{\max} + 1$  lipsește. Limita se obține pentru acea valoare  $v$  pentru care  $E_v$ , ca funcție de  $v$ , atinge un maxim (fig. 20.8); prin cercurile pline s-au indicat nivelele discrete situate mai jos de limită, prin cercurile albe nivelele cu  $v \geq v_{\max} + 1$ , date de formula (20.83), însă neexistente în realitate, deoarece corespund unei descrescări a lui  $E_v$  în cazul unei creșteri a lui  $v$ . Maximul lui  $E_v$  se găsește din condiția

$$\frac{dE_v}{dv} = v_e - 2v_e x_e \left( v_{\text{lim}} + \frac{1}{2} \right), \quad (20.88)$$

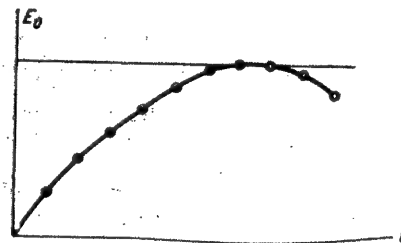


Fig. 20.8. — Energia de vibrație în funcție de  $v$ .

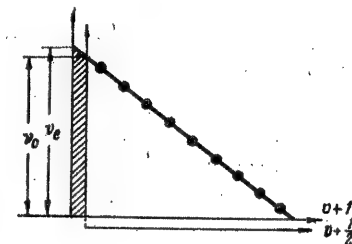


Fig. 20.9. — Determinarea grafică a energiei de disociere.

de unde se obține valoarea  $v = v_{\text{lim}}$  pentru limita de disociere

$$v_{\text{lim}} + \frac{1}{2} = \frac{v_e}{2v_e x_e} = \frac{1}{2x_e} \quad (20.89)$$

Introducînd  $v_{\text{lim}}$  în (20.83), obținem

$$D_e = (E_v)_v = v_{\text{lim}} = \frac{v_e}{2x_e} - \frac{v_e^2}{4x_e^2} = \frac{v_e}{4x_e} \quad (20.90)$$

adică formula (20.87).

Energia de disociere poate fi găsită grafic, reprezentînd variația lui  $\Delta E_{v,v+1}$  în funcție de  $v + 1$  (fig. 20.9). Aria delimitată de curba care se obține dă energia de disociere. În cazul valabilității formulei (20.83), graficul este o linie dreaptă iar aria corespunzătoare se exprimă cu ajutorul formulei (20.87); în cazul unor abateri de la liniaritate ale dependenței (20.84) se obțin alte valori pentru energia de disociere.

În cazul unei dependențe liniare (20.84), ordonată în punctul zero  $v + 1 = 0$ , adică pentru  $v = -1$  este  $v_e$ . În punctul pentru care ordonata se anulează, valoarea abscisei  $v + 1 = \frac{1}{2x_e}$ . Aria este  $\frac{1}{2} v_e \frac{1}{2x_e} = \frac{v_e}{4x_e} = D_e$ , în conformitate cu (20.87).

În formula (20.87) intervine energia de disociere  $D_e$ , socotită de la energia  $E_v = 0$ , adică de la minimul curbei de energie potențială. Energia de disociere reală  $D_0$  trebuie socotită față de nivelul  $v = 0$ , pentru care energia de zero este

$$E_0 = \frac{1}{2} v_e - \frac{1}{4} v_e x_e = \frac{1}{2} v_e \left( 1 - \frac{1}{2} x_e \right). \quad (20.91)$$

Valoarea energiei de zero (20.91) diferă de valoarea ei (20.24) pentru vibrații riguroase armonice cu o cantitate mică  $\frac{1}{2} v_e \frac{1}{2} x_e = \frac{1}{4} v_e x_e$ . Să socotim energia de disociere față de nivelul  $v = 0$ , obținem

$$D_0 = D_e - E_0 = D_e - \frac{1}{2} v_e \left(1 - \frac{1}{2} x_e\right). \quad (20.92)$$

În figura 20.4 sînt arătate valorile lui  $D_0$  și  $D_e$ . Pentru molecula  $H_2$ , diferența lor reprezintă  $2180 \text{ cm}^{-1} = 0,270 \text{ eV}$ ; pentru majoritatea altor molecule această diferență este mult mai mică, însă în cazul unor determinări riguroase ale energiei de disociere ea trebuie luată în considerare în mod obligatoriu.  $D_0$  se determină direct din experiență, iar valoarea lui  $D_e$  se găsește prin intermediul formulei (20.92) dacă se cunoaște  $v_e$  și  $x_e$ .

Dacă energia se socotește față de nivelul  $v = 0$  (și nu față de minimul curbei de energie potențială), formula (20.83), poate fi scrisă sub forma

$$\begin{aligned} E_v - E_0 &= v_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - v_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 - \frac{1}{2} v_e + \frac{1}{4} v_e x_e = \\ &= v_e (1 - x_e) v - v_e x_e v^2 \end{aligned} \quad (20.93)$$

sau

$$E_v - E_0 = v_0 v - v_0 x_0 v^2, \quad (20.94)$$

unde

$$v_0 = v_e (1 - x_e) = v_e - v_e x_e \quad (20.95)$$

și

$$v_0 x_0 = v_e x_e.$$

Pentru frecvențele tranzițiilor dintre nivele vecine obținem

$$\Delta E_{v,v+1} = v_0 \left[1 - 2x_0 \left(v + \frac{1}{2}\right)\right]. \quad (20.96)$$

Formulelor (20.93) și (20.96) le corespund o expresie pentru energia de disociere  $D_0$ , analogă relației (20.87):

$$D_0 = \frac{v_0}{4x_0} = \frac{v_0^2}{4x_0 v_0}. \quad (20.97)$$

Formula (20.97) se deduce în același mod ca și (20.87), căutîndu-se maximal expresiei (20.93) privită ca o funcție de  $v$ .

În cazul determinării grafice a energiei de disociere, în conformitate cu (20.96),  $\Delta E_{v,v+1}$  trebuie reprezentată ca o funcție de  $v + \frac{1}{2}$ . În acest

706 caz, aria dă valoarea lui  $D_0$ . Obținem astfel vechiul grafic din figura 20.9,

în care însă originea absciselor este deplasată în spre dreapta cu  $1/2$ ; diferența dintre valorile  $D_e$  și  $D_0$  se exprimă prin aria hașurată în grafic.\*

În cazul moleculei de hidrogen, graficul pentru determinarea energiei de disociere este prezentat în figura 20.10. Alura reală a curbei  $\Delta E_{v,v+1}$  este arătată în grafic printr-o linie plină, iar extrapolarea liniară punctat. O

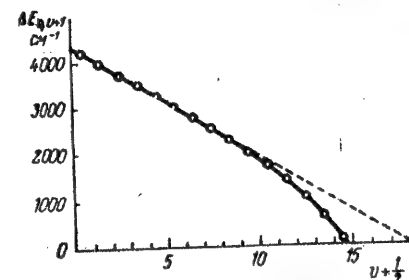


Fig. 20.10. — Determinarea energiei de disociere pentru molecula de hidrogen.

deosebire apreciabilă se obține numai în vecinătatea limitei de disociere, în apropierea căreia curba plină suferă o deviere. Calculul efectuat în baza formulei (20.97), dă pentru energia de disociere a moleculei  $H_2$

$$(v_0 = 4280 \text{ cm}^{-1} \quad v_0 x_0 = 125 \text{ cm}^{-1})$$

$$D_0 = \frac{v_0^2}{4x_0 v_0} = \frac{4280^2}{500} = 36640 \text{ cm}^{-1} = 4,54 \text{ eV},$$

în timp ce energia de disociere reală este de 4,48 eV, adică acordul este perfect. Totuși, în majoritatea cazurilor, discordanțele sînt mult mai mari și valorile calculate depășesc, de regulă, pe cele reale. De exemplu, în cazul moleculei  $HCl$  ( $v_0 = 2937 \text{ cm}^{-1}$ ,  $x_e v_e = 51,6 \text{ cm}^{-1}$ ) se obține  $D_0 = 5,20 \text{ eV}$ , în timp ce energia de disociere reală este 4,43 eV, adică discordanța este de aproape 20%.

## § 20.5. CONSTRUIREA CURBELOR DE ENERGIE POTENȚIALĂ PE BAZA DATELOR EXPERIMENTALE

Aspectul curbelor de energie potențială pentru anumite stări electronice reprezintă o caracteristică deosebit de importantă a acestor stări. Cunoașterea alurii curbelor este esențială atât pentru rezolvarea problemei pri-

\* Ne putem ușor convinge că această arie este într-adevăr egală cu (20.91). Pentru  $v + 1 = 0$ , în conformitate cu (20.84),  $\Delta E = v_e$ , iar pentru  $v + 1/2 = 0$ , în conformitate cu (20.96),  $\Delta E = v_0$ . Aria hașurată este  $\frac{v_e + v_0}{2} \cdot \frac{1}{2} = \frac{2v_e - v_e x_e}{4}$ , ceea ce dă (20.91).

vind intensitățile bandelor de vibrație în spectrele electronice de vibrație, cît și într-o serie de alte cazuri.

Calculul teoretic al curbelor de energie potențială este foarte dificil, și de aceea sînt absolut necesare metodele de construire a curbelor de energie potențială pe baza datelor experimentale. În acest scop s-a propus o serie de formule analitice cu constante determinate experimental (pentru o comparare între diversele formule propuse, vezi [298]). Practic vorbind, formula cea mai comodă, care prezintă în același timp o serie de avantaje din punct de vedere teoretic, este formula propusă de Morse [294].

Formula lui Morse conține trei constante și permite să se construiască curba de energie potențială pe baza datelor privitoare la energia de disociere  $D_e$ , frecvența vibrațiilor  $\nu_e$  și distanța de echilibru  $\rho_e$ . Ea se prezintă sub următoarea formă simplă:

$$U(\rho) = D_e [1 - e^{-\beta(\rho - \rho_e)}]^2, \quad (20.98)$$

În formulă intervin explicit constantele  $D_e$  și  $\rho_e$ , iar constanta  $\beta$  e dată de

$$\beta = 2\pi \nu_e \sqrt{\frac{M}{2D_e}}, \quad (20.99)$$

adică este proporțională cu frecvența vibrațiilor  $\nu_e$  și depinde de asemenea de  $D_e$  și de masa redusă a moleculei  $M$ .

Se vede ușor că curba (20.98) redă corect alura generală a curbelor de energie potențială (vezi fig. 17.2, p. 565). Într-adevăr, pentru  $\rho = \rho_e$ ,  $U(\rho_e)$  capătă o valoare minimă, egală cu zero; pentru toate celelalte valori  $\rho \neq \rho_e$ ,  $U(\rho_e)$  este esențialmente pozitivă. Apoi, pentru  $\rho \rightarrow \infty$ ,  $e^{-\beta(\rho - \rho_e)} \rightarrow 0$  și, prin urmare,  $U(\rho) \rightarrow D_e$ . În sfîrșit pentru  $\rho = 0$ ,  $U(0) = D_e (1 - e^{\beta\rho_e})^2$ . În cazul unor  $\beta\rho_e$  mari, ceea ce totdeauna are loc,  $e^{\beta\rho_e} \gg 1$  și  $U(0) \gg D_e$ , adică ramura din stînga a curbei atinge valori care practic pot fi considerate infinite. În vecinătatea punctului  $\rho = \rho_e$ , curba se apropie aproximativ de forma parabolei corespunzătoare în cazul unei valori (20.99) a constantei  $\beta$  de frecvența vibrațiilor  $\nu_e$ .

Într-adevăr, atunci cînd  $|\beta(\rho - \rho_e)| = |\beta q| \ll 1$ ,  $U(\rho) \approx [1 - (1 - \beta q)]^2 = D_e \beta^2 q^2 = \frac{1}{2} M 4\pi^2 \nu_e^2 q^2$ , adică este o funcție pătratică de  $q = \rho - \rho_e$ , care, în conformitate cu (20.2) coincide cu (20.3). Din condiția în baza căreia

$$U = \frac{1}{2} k q^2 = \frac{1}{2} M 4\pi^2 \nu_e^2 q^2 = D_e \beta^2 q^2, \quad (20.100)$$

se alege valoarea (20.99) a constantei  $\beta$ .

Proprietatea remarcabilă a formulei lui Morse constă în aceea că, dacă se rezolvă riguros problema în mecanica cuantică utilizînd energia (20.98) se obține întocmai formula cu doi termeni (20.83) pentru energia de vibrație, unde  $\nu_e$  este dat de formula (20.99), iar  $\nu_e x_e = \frac{\nu_e^2}{4D_e}$  în conformitate cu (20.87).

Dînd un rezultat corect în vecinătatea lui  $\rho = \rho_e$  și la infinit, formula lui Morse reprezintă în domeniul intermediar o formulă de interpolare, care duce riguros la o expresie cu doi termeni pentru energia de vibrație. Dacă formula cu doi termeni reprezintă o bună aproximare a realității, formula lui Morse dă și o valoare corectă a constantei  $x_e$ , legată de anarmonicitatea vibrațiilor.

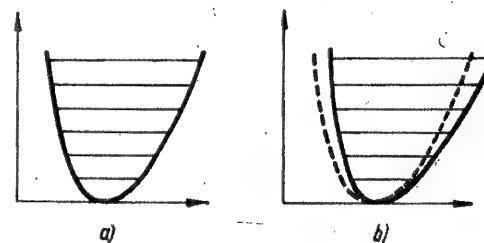


Fig. 20.11. — Deformarea curbei de energie potențială: a — curba inițială; b — curba deformată.

În figura 20.4 este arătată curba completă de energie potențială pentru molecula de hidrogen, construită după formula lui Morse (curba punctată).

Trebuie avut în vedere însă următorul fapt: dacă, utilizînd o anumită curbă de energie potențială, se obțin valori corecte pentru energia nivelurilor de vibrație, aceasta nu pledează încă în favoarea corectitudinii curbei  $U(\rho)$  de la care s-a pornit. Pöschl și Teller [295] au arătat că aceleași nivele de energie se obțin pentru curbe care se deschid în aceeași măsură o dată cu creșterea energiei, însă care sînt deformate după direcția orizontală (fig. 20.11 a și b). Pentru asemenea curbe, diferența  $\rho_{\max} - \rho_{\min}$  a distanțelor dintre nuclee corespunzătoare punctelor de întoarcere din mișcarea clasică ( $\rho_{\max}$  și  $\rho_{\min}$ ) este aceeași. Dacă sînt date pozițiile nivelurilor de energie, curba de energie potențială este determinată numai cu o precizie pînă la o deplasare după orizontală. Pentru determinarea univocă a alurei curbei de energie potențială sînt necesare date suplimentare. Drept asemenea date pot servi informațiile cu privire la distanța medie dintre nuclee, obținute din valorile constantelor de rotație pentru nivelele de vibrație corespunzătoare.

În conformitate cu (19.24) și (19.28), constanta de rotație a unei molecule biatomice este

$$B = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 M \rho^2}, \quad (20.101)$$

unde  $\rho$  este distanța dintre nuclee. Pentru o moleculă în vibrație, valoarea constantei de rotație trebuie mediată în raport cu mișcarea de vibrație

$$B_v = \bar{B} = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 M} \left( \frac{1}{\rho^2} \right)_v. \quad (20.102)$$

În (20.102) intervine valoarea medie a lui  $\frac{1}{\rho^2}$  pentru un nivel cu  $v$  dat, care, evident, este cuprinsă între limitele

$$\frac{1}{\rho_{\max}^2} < \frac{1}{\rho^2} < \frac{1}{\rho_{\min}^2}, \quad (20.103)$$

Această valoare medie poate fi calculată atît pe baza reprezentărilor clasice, cît și pe cele ale mecanicii cuantice (vezi (17.77)).

Cu cât curba de energie potențială este mai deplasată înspre dreapta pentru același  $\rho = \rho_e$  și aceeași diferență  $\rho_{max} - \rho_{min}$ , cu atât, evident, sînt mai mici valoarea medie  $\frac{1}{\rho^2}$

și valoarea constantei  $B_v$ .

Rydberg și Klein au indicat o metodă concretă de construire a curbelor de energie potențială pe baza datelor experimentale privind nivelele de energie de vibrație  $E_v$  și constantele de rotație  $B_v$  (296). În această metodă semiclastică, pentru mișcarea de vibrație se utilizează condiția de cuantificare (6.35), în care numărul întreg  $n$  se înlocuiește prin numărul semi-

întreg  $v + \frac{1}{2}$  ( $v = 0, 1, 2, \dots$ ). Pentru variația distanței  $\rho$  dintre nuclee obținem condiția

$$\oint p_\rho d\rho = \left(v + \frac{1}{2}\right) h. \quad (20.104)$$

Exprimînd impulsul  $p_\rho = m\dot{\rho}$  cu ajutorul relației

$$E = T(p_\rho) + U(\rho) = \frac{1}{2} \frac{p_\rho^2}{M} + U(\rho) \quad (20.105)$$

prin energia totală și funcția  $U(\rho)$ , găsim

$$\oint \sqrt{2M[E_v - U(\rho)]} d\rho = \left(v + \frac{1}{2}\right) h. \quad (20.106)$$

Pentru energia totală, în (20.106) se iau valorile  $E_v$ . Funcția căutată  $U(\rho)$  trebuie să satisfacă relația (20.106). O altă relație pentru funcția  $U(\rho)$  se obține din condiția (20.102) dacă  $\left(\frac{1}{\rho^2}\right) v =$

$= \frac{8\pi^2 M}{h^2} B_v$  se exprimă prin intermediul lui  $\sqrt{E_v - U(\rho)}$ , ceea ce se poate face scriind această

medie sub forma

$$\frac{1}{\rho^2} = \frac{1}{\tau} \oint \frac{d\rho}{\rho^2} = \frac{1}{\tau} \oint \frac{d\rho}{\rho^2} = \frac{1}{\tau} \oint \frac{M d\rho}{p_\rho \rho^2} = \frac{1}{\tau} \oint \frac{M d\rho}{\rho^2 \sqrt{2M[E_v - U(\rho)]}}, \quad (20.107)$$

unde  $\tau$  este perioada vibrațiilor, egală cu

$$\tau = \oint dt = \oint \frac{d\rho}{\dot{\rho}} = \oint \frac{M d\rho}{p_\rho} = \oint \frac{M d\rho}{\sqrt{2M[E_v - U(\rho)]}}. \quad (20.108)$$

Introducînd în mod rațional funcții ajutoare, se poate da o schemă comodă de găsire treptată a valorilor  $U(\rho)$ , corespunzătoare lui  $v = 0, 1, 2, \dots$  și care satisfac condițiile (20.106) și (20.107), lucru realizat de altfel de către Klein (vezi și [297]).

Metoda Rydberg-Klein permite să se construiască forma reală a curbei de energie potențială pentru domeniul valorilor numărului cuantic  $v$  pentru care se cunosc din experiență atât mărimile  $E_v$ , cât și mărimile  $B_v$ . Rezultatul aplicării acestei metode la molecula de hidrogen sînt arătate în figura 20.4: curba plină este construită după metoda Rydberg-Klein. Abateri considerabile ale curbei lui Morse de la curba Rydberg-Klein se obțin numai în vecinătatea limitei de disociere, cînd formula cu doi termeni, așa cum se arată în figura 20.10, devine inaplicabilă. Avantajul metodei Rydberg-Klein constă în posibilitatea determinării mersului curbei pe porțiuni izolate, independent de anumite ipoteze cu privire la alura curbei privită în ansamblu.

## § 20.6. SPECTRELE DE VIBRAȚIE-ROTAȚIE ALE MOLECULELOR BIATOMICE

Să analizăm acum spectrele de vibrație-rotatie ale moleculelor biatomice. Asemenea spectre prezintă în domeniul infraroșu moleculele cu o simetrie  $C_{\infty v}$  alcătuite din atomi diferiți și avînd un moment de dipol (vezi § 18.6, tabela 18.1), iar în efect Raman toate moleculele biatomice (atît cele cu o simetrie  $C_{\infty v}$ , cît și cele cu o simetrie  $D_{\infty h}$ ).

De regulă, tranzițiile dintre nivelele de vibrație sînt însoțite de variații concomitente ale energiei de rotație (vezi § 17.1 p. 558). Aceasta conduce la apariția spectrelor de vibrație-rotatie. Dat fiind că variațiile energiei de rotație sînt, de regulă, mici în comparație cu variațiile energiei de vibrație, în spectre se obțin bande corespunzătoare unei anumite tranziții de vibrație, bande a căror structură este condiționată de tranzițiile de rotație, bande de vibrație-rotatie. În cazul în care înregistrările se fac cu un instrument spectral cu dispersie mică, fiecare bandă se observă sub forma unei linii largi, care, în cazul mării dispersiei, se descompune într-o serie de linii discrete, corespunzătoare diverselor tranziții de rotație.

Variația energiei cu ocazia unei singure tranziții se poate reprezenta, ca de obicei, sub forma  $\Delta E = E' - E''$ , unde  $E'$  este energia nivelului superior, iar  $E''$  energia nivelului inferior. Fiecare dintre acestea reprezintă o sumă dintre energia de vibrație și cea de rotație și, în consecință, putem scrie

$$E'' = E''_v + B''_v J''(J'' + 1) \quad (\text{nivelul inferior}), \quad (20.109)$$

$$E' = E'_v + B'_v J'(J' + 1) \quad (\text{nivelul superior}). \quad (20.110)$$

$E''_v$  și  $E'_v$  se determină cu ajutorul unor formule de tip (20.83), pe care nu le vom scrie sub formă explicită. Pentru energia de rotație ne limităm la primul termen de tipul  $BJ(J + 1)$  din formula generală (19.38). În formulele (20.109) și (20.110), legătura dintre rotație și vibrație se ia în considerare prin aceea că constanta de rotație  $B_v$  este o funcție de numărul cuantic de vibrație  $v$ . Cu o bună aproximație se poate scrie

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2}\right), \quad (20.111)$$

unde  $\alpha_e$  este o constantă al cărei raport față de  $B_e$ , așa cum arată experiența, este de același ordin de mărime cu constanta  $x = \frac{v\alpha}{v}$  (vezi § 20.4, p. 701)

și nu depășește cîteva sutimi. De exemplu, pentru molecula HCl, valorile constantelor de rotație, corespunzătoare nivelelor  $v = 0$  și  $v = 1$ , sînt  $B_0 = 10,440 \text{ cm}^{-1}$  și  $B_1 = 10,137 \text{ cm}^{-1}$ , ceea ce corespunde unei valori  $\alpha = 0,303 \text{ cm}^{-1}$ ; raportul  $\alpha/\beta$  este 0,030. Constanta  $x$  pentru HCl are valoarea 0,0172 (vezi p. 704).



În conformitate cu (20.111), constanta de rotație descrește după o lege liniară o dată cu creșterea lui  $v$ . Din punct de vedere fizic, aceasta se leagă de faptul că, în cazul unei molecule în vibrație, momentul de inerție trebuie să crească datorită slăbirii legăturii dintre atomi și creșterii distanței medii dintre ei; ca urmare, în mod corespunzător, în conformitate cu (19.24), constanta de rotație trebuie să scadă și ea.

O dată cu creșterea energiei de vibrație și cu slăbirea legăturii dintre atomi crește asimetria curbei de energie potențială, determinată în primul rând de termenul cubic  $aq^3$  (vezi textul de la p. 701 și fig. 20.6). Cu ocazia medierii mărimii  $\frac{1}{\rho^2}$  în raport cu mișcarea de vibrație (vezi (20.102)), o dată cu creșterea lui  $v$  un rol din ce în ce mai însemnat încep să-l joace valorile mari ale lui  $\rho$ , fapt care duce la micșorarea valorii medii a lui  $\frac{1}{\rho^2}$  și, prin urmare la micșorarea lui  $B$ . Formula (20.111) este confirmată și de un calcul aproximativ pe baza mecanicii cuantice [49]. Constanta  $\alpha_e$  este cu atât mai mare, cu cât constanta  $a$  este mai mare, constantă care determină asimetria curbei de energie potențială.

Trebuie menționat că pentru vibrații pur armonice constanta  $\alpha_e$  este negativă. Într-adevăr, medind mărimea  $\frac{1}{\rho^2}$  în conformitate cu reprezentările intuitive,

$$\frac{1}{\rho^2} = \frac{1}{(\rho_e + q_0 \sin 2\pi v)^2} \quad (20.112)$$

(această mărime variază de la  $\frac{1}{\rho_{\min}^2} = \frac{1}{(\rho_e - q_0)^2}$  și pînă la  $\frac{1}{\rho_{\max}^2} = \frac{1}{(\rho_e + q_0)^2}$ ), un rol mai

mare îl joacă termenii cu  $\rho < \rho_e$ , decît termenii cu  $\rho > \rho_e$  și, ca urmare,  $B$  crește o dată cu creșterea amplitudinii  $q_0$  a vibrațiilor, adică cu creșterea lui  $v$ . Totuși, din cauza asimetriei curbei de energie potențială ( $\rho_{\max} - \rho_e > \rho_e - \rho_{\min}$ ), rolul termenilor cu  $\rho > \rho_e$  crește atât de mult, încît în cele din urmă, de regulă,  $B$  scade o dată cu creșterea lui  $v$ , adică constanta  $\alpha_e$  este pozitivă.

În conformitate cu (20.109) și (20.110) avem

$$E' - E'' = E'_v - E''_v + B'_v J'(J' + 1) - B''_v J''(J'' + 1). \quad (20.113)$$

Diferența  $E'_v - E''_v$  determină frecvența  $\nu_{00}$  a unei tranziții pur vibraționale care s-ar fi obținut pentru  $J' = J'' = 0$ , adică frecvența „liniei de zero”. Datorită interdicției tranzițiilor 0—0 (chiar în cazul regulii de selecție  $\Delta J = 0$ , vezi (4.160), de asemenea (4.161)), linia de zero nu poate fi observată și poziția ei se determină prin calcul. Ca urmare a faptului că

$$E'_v - E''_v \gg B'_v J'(J' + 1) - B''_v J''(J'' + 1) \quad (20.114)$$

(vezi (17.5)), poziția bandei în spectru se determină din poziția liniei de zero.

Așa cum am văzut mai înainte (vezi (20.32)), pentru vibrații pur armonice are loc regula de selecție  $\Delta v = \pm 1$  și, prin urmare  $v' - v'' = 1$ . Datorită anarmonicității devin posibile tranzițiile pentru care  $v' - v'' = k$ .

Frecvența tranziției de vibrație (a liniei de zero) pentru care  $v' - v'' = k$  este, în conformitate cu (20.83),

$$E'_v - E''_v = E_{v'} - E_{v''} = E_{v'+k} - E_{v''} = \nu_e \left( v'' + k + \frac{1}{2} \right) - \nu_e x_e \left( v'' + k + \frac{1}{2} \right)^2 - \nu_e \left( v'' + \frac{1}{2} \right) + \nu_e x_e \left( v'' + \frac{1}{2} \right)^2 = k [\nu_e - \nu_e x_e (2v'' + k + 1)], \quad (20.115)$$

ceea ce pentru  $k = 1$  dă vechea formulă (20.84).

Cele mai importante sînt tranzițiile observate de obicei în absorbție și în efect Raman între nivelul de vibrație de zero ( $v'' = 0$ ) și nivelele de vibrație excitate ( $v' = 1, 2, 3, \dots$ ). Pentru acestea,

$$\nu_{0,v'} = \Delta E_{0,v'} = k [\nu_e - \nu_e x_e (k + 1)]. \quad (20.116)$$

În afară de tranziția 0—1, cu frecvența fundamentală

$$\nu_{0,1} = \Delta E_{0,1} = \nu_e - 2\nu_e x_e, \quad (20.117)$$

în cazul vibrațiilor anarmonice apare și prima armonică ( $k = 2$ ), cu frecvența

$$\nu_{0,2} = \Delta E_{0,2} = 2(\nu_e - 3\nu_e x_e) \quad (20.118)$$

a doua armonică ( $k = 3$ ), cu frecvența

$$\nu_{0,3} = \Delta E_{0,3} = 3(\nu_e - 4\nu_e x_e), \quad (20.119)$$

ș.a.m.d.

Deoarece, în cazul general,  $x_e$  este diferit de zero, frecvențele armonice nu sînt multipli întregi ai frecvenței fundamentale 0—1 și, de regulă (în cazurile obișnuite  $x_e > 0$ ), sînt ceva mai mici decît  $k \nu_{0,1}$ . Intensitatea armonicilor descrește rapid o dată cu creșterea lui  $v' = k$ , adică prima armonică este mult mai puțin intensă decît frecvența fundamentală, a doua armonică este considerabil mai slabă decît prima armonică ș.a.m.d. Cu cît anarmonicitatea este mai puțin pronunțată, cu atît descreșterea intensității se produce mai rapid și, dimpotrivă, în cazul unei anarmonicități pronunțate, descreșterea devine mai lentă și se observă un mare număr de armonice.

În spectrele de absorbție în infraroșu se reușește să se observe cîteva armonici ale frecvenței fundamentale. De exemplu, pentru molecula HCl se observă bandele 0—1, 0—2, 0—3, 0—4, cu intensități rapid descrescătoare. Diagrama din figura 20.7, prezentată în paragraful precedent, a fost construită pe baza datelor privind liniile de zero ale acestor bande. În spectrele Raman, în cazul moleculelor biatomice, se reușește de obicei observarea tranzițiilor 0—1, iar armonicile nu pot fi observate din cauza intensității lor mici.

În analiza problemei privind intensitățile armonicilor trebuie luate în considerare atît anarmonicitatea mecanică, legată de deosebirea vibrațiilor moleculei de cele armonice (deosebire care determină faptul că constanta  $x_e$  diferă de zero), cît și anarmonicitatea electrooptică, legată de dependența neliniară a momentului de dipol și a componentelor tensorului de polari-

zabilitate de coordonata de vibrație, adică de existența termenilor în  $q^2, q^3, \dots$ , în dezvoltările (20.63) și (20.64). Ca urmare a anarmonicității electrooptice, armonicile pot apărea și în cazul în care anarmonicitatea mecanică nu joacă nici un rol, iar nivelele de vibrație adânci sînt echidistante.

Un rol important în studiul vibrațiilor și al spectrelor de vibrație al moleculelor biatomice (ca și în studiul vibrațiilor și spectrelor de vibrație al moleculelor oarecare) îl joacă *efectul izotopic*. Frecvența vibrațiilor și pozițiile în spectru ale liniilor de zero  $\nu_{00}$  ale bandelor de vibrație (vezi mai sus, p. 712) se modifică atunci cînd unul sau ambii atomi din moleculă se înlocuiesc; acest lucru se datorește modificării masei reduse a moleculei. Pentru molecule formate din izotopi diferiți aparținînd aceluiași atomi, frecvențele vibrațiilor și pozițiile liniilor de zero sînt diferite. Un caz deosebit de important îl constituie înlocuirea izotopică în cazul hidrogenului *deuterizarea*, adică înlocuirea atomului H prin atomul D, care are o masă de două ori mai mare, fapt care conduce la o modificare substanțială a frecvențelor vibrațiilor.

Frecvența  $\nu_e$  a vibrațiilor pur armonice, în conformitate cu (20.19), este  $\nu_e = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{M}}$ , fiind invers proporțională cu rădăcina pătrată a masei reduse, adică se micșorează de  $\sqrt{2} = 1,41$  ori în cazul cînd masa crește de la simplu la dublu. Pentru liniile de zero, formula (20.115) poate fi scrisă sub forma

$$\nu_{00} = E_{v'} - E_{v''} = \nu_e (v' - v'') - \nu_e x_e \left[ \left( v' + \frac{1}{2} \right)^2 - \left( v'' + \frac{1}{2} \right)^2 \right], \quad (20.120)$$

și, cum al doilea termen este mic în comparație cu primul, variația relativă a lui  $\nu_{00}$  în cazul unei înlocuiri izotopice este aproximativ aceeași ca și variația relativă a frecvenței  $\nu_e$ .

Raportul  $\rho$  dintre frecvențele  $\nu_e$  pentru două molecule izotopice este

$$\rho = \frac{\nu'_e}{\nu_e} = \sqrt{\frac{M}{M'}}. \quad (20.121)$$

Notînd masele atomilor din prima moleculă cu  $M_1$  și  $M_2$ , iar din cea de-a doua cu  $M'_1$  și  $M'_2$  și ținînd seama că  $M = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$  și  $M' = \frac{M'_1 M'_2}{M'_1 + M'_2}$ , obținem formula generală

$$\rho = \sqrt{\frac{M_1 M_2}{M'_1 M'_2} \frac{M'_1 + M'_2}{M_1 + M_2}}, \quad (20.122)$$

care, în cazul înlocuirii izotopice a numai unui singur atom ( $M_1 = M'_1$ ), se reduce la formula

$$\rho = \sqrt{\frac{M_2}{M'_2} \frac{M'_1 + M'_2}{M_1 + M_2}}. \quad (20.123)$$

în conformitate cu (20.123) și (20.122), pentru moleculele HD și  $D_2$  (luînd  $M'_2 = 2$  pentru HD și  $M'_1 = M'_2 = 2$  pentru  $D_2$  cînd  $M_1 = M_2 = 1$  pentru  $H_2$ )

$$\rho_{HD} = \frac{\nu^{(HD)}}{\nu^{(H_2)}} = \sqrt{\frac{3}{4}} = 0,865; \quad \rho_{D_2} = \frac{\nu^{(D_2)}}{\nu^{(H_2)}} = \sqrt{\frac{1}{2}} = 0,707. \quad (20.124)$$

Pentru moleculele hidrurilor de tipul XH, înlocuirea atomului H prin atomul D, în conformitate cu (20.123), dă ( $M_1 = M_X$ ,  $M_2 = 1$ ,  $M'_2 = 2$ )

$$\rho = \sqrt{\frac{1}{2} \frac{M_X + 2}{M_X + 1}}, \quad (20.125)$$

unde  $M_X$  este masa atomului X. De exemplu, pentru moleculele  $HCl^{35}$  și  $DCl^{35}$  obținem  $\rho = \sqrt{\frac{1}{2} \frac{37}{36}} = 0,717$ , o mărime apropiată de valoarea-

limită  $\rho = \sqrt{\frac{1}{2}} = 0,707$  spre care tinde  $\rho$  o dată cu creșterea lui  $M_X$ . Acest rezultat este explicabil, deoarece pentru o masă mare a atomului X în comparație cu atomul de hidrogen, practic vorbind, vibrează numai ultimul \*.

În cazul în care masele izotopilor, spre deosebire de cazul hidrogenului, diferă puțin unele de altele, modificarea frecvențelor vibrațiilor este nesemnăată, cu alte cuvinte  $\rho$  diferă puțin de unitate. În acest caz, luînd  $M'_1 = M_1 + \Delta_1$ ,  $M'_2 = M_2 + \Delta_2$ , obținem aproximativ în conformitate cu (20.122)

$$\rho = \sqrt{\frac{M_1 M_2}{(M_1 + \Delta_1)(M_2 + \Delta_2)} \frac{M_1 + M_2 + \Delta_1 + \Delta_2}{M_1 + M_2}} \approx 1 - \frac{\Delta_1}{2M_1} - \frac{\Delta_2}{2M_2} + \frac{\Delta_1 + \Delta_2}{2(M_1 + M_2)}, \quad (20.126)$$

adică variația relativă a frecvențelor este de ordinul a  $\Delta/M$ . De exemplu, pentru moleculele  $Cl^{35} Cl^{37}$  și  $Cl^{37} Cl^{37}$ , raportul dintre frecvențele vibrațiilor lor și frecvența vibrațiilor moleculei  $Cl^{35} Cl^{35}$  este  $1 - \frac{2}{70} + \frac{2}{140} = 1 -$

$\frac{1}{70}$  și  $1 - \frac{4}{70} + \frac{4}{140} = 1 - \frac{1}{35}$ , adică aceste frecvențe diferă între ele cu  $\frac{1}{70} = 1,4\%$ . Cînd se fac calcule mai riguroase ale efectului izotopic, trebuie utilizate valori mai exacte ale maselor atomice (în particular  $M_H = 1,008$

\* Într-adevăr, în cazul a două particule care se mișcă în jurul unui centru de masă comun (problema celor două corpuri), distanțele lor  $R_1$  și  $R_2$  față de centru se găsesc în raportul  $\frac{R_1}{R_2} = \frac{M_2}{M_1}$  și în același raport se găsesc și vitezele lor  $v_1$  și  $v_2$ , adică pentru  $M_2 \ll M_1$ ,  $v_2 \gg v_1$ .

și  $M_D = 2,014$ ) și ținut seama de dependența de masă a celui de-al doilea termen din formula (20.120), dependența care este altă decât dependența de masă a primului termen. Constanta  $x_e$  este proporțională cu  $1/\sqrt{M}$ , iar produsul  $v_e x_e$  este proporțional cu  $1/M$ :

$$x_e \sim \frac{1}{\sqrt{M}}, \quad v_e x_e \sim \frac{1}{M} \quad (20.127)$$

Acest rezultat poate fi obținut din formula (20.79) dacă se ține seama de faptul că, în conformitate cu (20.31), amplitudinea de zero a vibrațiilor  $Q_0$  este invers proporțională cu  $\sqrt{M}$ ; ambii termeni din paranteze (20.79) sînt invers proporționali cu masa. Același rezultat se obține și din formula (20.87):  $v_e^2 \sim \frac{1}{M}$ , iar  $D$  nu depinde de masă.

Luarea în considerare a dependenței (20.127) a mărimilor  $x_e$  și  $v_e x_e$  de masă este mai importantă la compararea vibrațiilor moleculelor care conțin hidrogen și deuteriu, deoarece anarmonicitatea se resimte cel mai mult asupra vibrațiilor unor asemenea molecule.

Pentru frecvența fundamentală a vibrațiilor moleculei (frecvențele tranziției 0-1), determinată cu ajutorul formulei (20.117), și ținînd seama de dependența constantelor  $v_e$  și  $x_e$  de masă, obținem

$$v_{0,1} = v_e (1 - 2x_e) = 2\pi \sqrt{\frac{h}{M}} \left( 1 - \frac{2A}{\sqrt{M}} \right), \quad (20.128)$$

unde, în conformitate cu (20.127), s-a introdus constanta  $A = x_e \sqrt{M}$ . Dat fiind că  $2x_e = \frac{2A}{\sqrt{M}}$  este mic, (20.128) se poate scrie aproximativ sub forma

$$v_{0,1} \approx 2\pi \sqrt{\frac{h}{M \left( 1 + \frac{4A}{\sqrt{M}} \right)}} = 2\pi \sqrt{\frac{h}{M'}}, \quad (20.129)$$

unde

$$M' = M \left( 1 + \frac{4A}{\sqrt{M}} \right) \quad (20.130)$$

este masa efectivă. Cu alte cuvinte, putem considera, ca și înainte, vibrațiile ca fiind armonice, ținînd seama în mod aproximativ de anarmonicitate prin introducerea masei efective, sau, așa cum se obișnuiește să se spună, a masei spectroscopice (20.130). Metoda maselor spectroscopice [311] se constată a fi utilă la analiza vibrațiilor moleculelor poliatomice care conțin legături C-H și C-D sau legături dintre alți atomi grei și atomi de H și D (vezi mai jos § 21.7, p. 762).

Trebuie menționat că, în cazul moleculelor formate din doi atomi identici, substituția izotopică poate conduce la apariția spectrelor infraroșii de absorbție și emisie la molecule avînd o simetrie  $D_{\infty h}$  și lipsite de moment de dipol (vezi § 18.6, p. 629, de asemenea și începutul acestui paragraf). Dacă molecula este alcătuită din atomi izotopici cu mase diferite, cum ar

fi, de exemplu, moleculele HD,  $\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{37}$  ș.a.m.d., vibrația se face într-un mod asimetric (vezi fig. 20.12 \*) și ia naștere un moment de dipol variabil care condiționează o probabilitate a tranzițiilor de dipol diferită de zero. Simetria moleculei este perturbată de vibrațiile care nu mai sînt total simetrice. Numai în cazul unor nuclee identice molecula biatomică își păstrează simetria sa  $D_{\infty h}$  în timpul vibrațiilor. În cazul unor nuclee diferite, molecula în vibrație se bucură de o simetrie  $C_{\infty v}$ . Intensitatea spectrelor infraroșii ale unei asemenea molecule este cu atât mai mare, cu cît asimetria vibrațiilor este mai pronunțată și, prin urmare, crește o dată cu creșterea diferenței relative dintre masele atomilor izotopici.

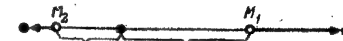


Fig. 20.12. — Oscilația asimetrică pentru o moleculă izotopică.

## § 20.7. STRUCTURĂ DE ROTAȚIE A BANDELOR DE VIBRAȚIE-ROTAȚIE

Structura de rotație a bandelor de vibrație- rotație este determinată de ultimii doi termeni din formula (20.113). Vom scrie această formulă sub forma

$$E' - E'' = v_{00} + B' J' (J' + 1) - B'' J'' (J'' + 1), \quad (20.131)$$

unde  $v_{00}$  este frecvența liniei de zero, adică frecvența tranziției de vibrație pură.

Deosebirea principală față de cazul spectrelor de rotație pură, cînd tranzițiile posibile sînt determinate și de diferențe de tipul  $B' J' (J' + 1) - B'' J'' (J'' + 1)$  (vezi (19.27) și (19.36)), constă în aceea că  $B$  și  $B''$  din formula (20.131) corespund unor stări de vibrație diferite, în timp ce în cazul spectrelor de rotație pură ele aparțin aceleiași stări de vibrație. În ultimul caz, diferența dintre  $B'$  și  $B''$  este determinată numai de existența întinderii centrifugale și în cazul unor nivele de rotație nu prea înalte este mică. Deosebirea dintre  $B'$  și  $B''$  în formula (20.131), determinată de dependența (20.111) a constantei de rotație de numărul cuantic de vibrație, este mai importantă \*\*.

Pentru tranzițiile de vibrație- rotație date de formula (20.131), spre deosebire de tranzițiile de rotație pură, trebuie considerate nu numai valorile pozitive  $\Delta J = J' - J''$ , ci și valorile negative ale acestei diferențe, cum și valorile nule (ultimele, e drept, nu în toate cazurile). Pentru tranzițiile de rotație pură, nivelul situat mai sus are totdeauna o valoare  $J$  mai

\* Acest desen corespunde cazului moleculei HD, pentru care  $M_2 = 2M_1$  și  $q_2 = -\frac{1}{2} q_1$ , unde  $q_1$  și  $q_2$  reprezintă deplasările atomilor H și D.

\*\* Această deosebire este și mai importantă pentru structura de rotație a bandelor electronice de vibrație (vezi p. 905) cînd poate fi aplicată și formula (20.131), numai că  $v_{00}$  dă frecvența tranziției electronice de vibrație, iar  $B'$  și  $B''$  corespund la diverse stări electronice. Formulele date în acest paragraf rămîn valabile și în acest caz, fapt care va fi utilizat mai departe.

mare (în cazul spectrelor de absorbție și emisie  $J' - J'' = 1$ , iar în cazul spectrelor Raman  $J' - J'' = 2$ ). Pentru tranzițiile de vibrație-rotatie, nivelele stării de vibrație superioară se găsesc deasupra nivelelor de rotație ale stării de vibrație inferioară, chiar atunci când  $J'$  este mult mai mic decât  $J''$ .

Unei valori date  $\Delta J$  a diferenței  $J' - J''$  îi corespund o serie de tranziții care diferă prin valorile lui  $J''$  (prin urmare și prin valorile  $J' = J'' + \Delta J$ ). Ansamblul liniilor care se obțin în cazul unor asemenea tranziții se numește de obicei *ramură* a bandei respective. Aceste ramuri se notează în felul următor:

$$\left. \begin{array}{ll} \text{tranziția } \Delta J = J' - J'' = +2 & \text{ramura } S, \\ \text{tranziția } \Delta J = J' - J'' = +1 & \text{ramura } R, \\ \text{tranziția } \Delta J = J' - J'' = 0 & \text{ramura } Q, \\ \text{tranziția } \Delta J = J' - J'' = -1 & \text{ramura } P, \\ \text{tranziția } \Delta J = J' - J'' = -2 & \text{ramura } O. \end{array} \right\} \quad (20.132)$$

În domeniul infraroșu, pentru bandele de vibrație-rotatie obișnuite de absorbție și emisie corespunzătoare radiației de dipol a moleculelor cu un moment de dipol diferit de zero, pentru numărul cuantic de rotație are loc regula de selecție

$$\Delta J = J' - J'' = \pm 1. \quad (20.133)$$

Această regulă de selecție se referă la molecule care în stare electronică normală nu au un moment mecanic electronic. Majoritatea moleculelor biatomice stabile îndeplinesc această condiție\*. În cazul unor asemenea molecule, bandele de vibrație-rotatie sînt alcătuite dintr-o ramură  $R$ , adică dintr-un ansamblu de linii pentru care  $\Delta J = J' - J'' = +1$ , și dintr-o ramură  $P$ , adică un ansamblu de linii pentru care  $\Delta J = J' - J'' = -1$ .

Schema tranzițiilor care dau o bandă de vibrație-rotatie este arătată în figura 20.13. Tranzițiile corespunzătoare ramurii  $R$  cu  $\Delta J = +1$  dau frecvențele  $\nu > \nu_{00}$ , tranzițiile ramurii  $P$  cu  $\Delta J = -1$  dau frecvențe  $\nu < \nu_{00}$ .

Formulele corespunzătoare pentru frecvențele tranzițiilor se obțin cu ușurință din (20.131).

Pentru ramura  $R$  ( $J' - J'' = +1$ ) avem

$$\nu_{J'} = \nu_{00} + B' J' (J' + 1) - B'' (J' - 1) J' = \nu_{00} + (B' + B'') J' + (B' - B'') J'^2, \quad (20.134)$$

dacă-l exprimăm pe  $J''$  prin  $J'$ , și

$$\begin{aligned} \nu_{J'} &= \nu_{00} + B' (J'' + 1) (J'' + 2) - B'' J'' (J'' + 1) = \nu_{00} + \\ &+ (B' + B'') (J'' + 1) - (B' - B'') (J'' + 1)^2 = \nu_{00} + 2B' + \\ &+ (3B' - B'') J'' + (B' - B'') J''^2, \end{aligned} \quad (20.135)$$

dacă-l exprimăm pe  $J'$  prin  $J''$ .

\* Amănunte în legătură cu faptul care molecule nu au în starea electronică normală un moment electronic, vezi în § 24.8 și § 24.9.

Formula (20.134) sau (20.135) dă o serie de linii cu  $\nu > \nu_{00}$ , care, pentru  $B' = B''$ , ar fi fost echidistante, dar din cauza prezenței unui termen pătratic cu  $B' < B''$ , ceea ce, de regulă, are loc pentru bandele de vibrație-rotatie (vezi (20.111),  $\nu' > \nu''$ ) se apropie (pentru  $B' > B''$  ele s-ar fi rărit).

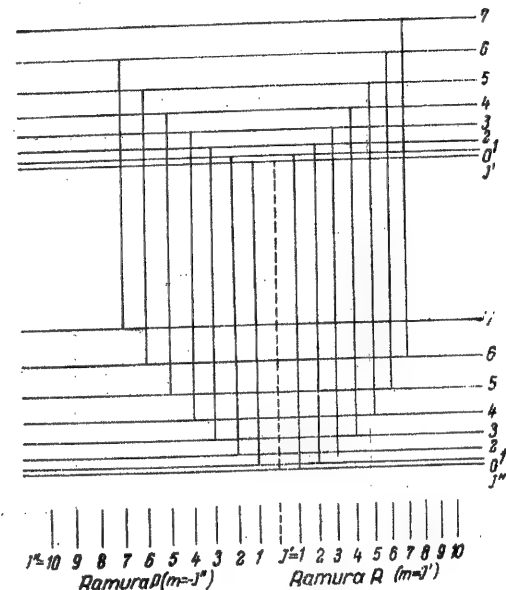


Fig. 20.13. — Schema tranzițiilor pentru o bandă de vibrație-rotatie.

Pentru ramura  $P$  ( $J' - J'' = -1$ ) avem

$$\begin{aligned} \nu_{J''} &= \nu_{00} + B' (J'' - 1) J'' - B'' J'' (J'' + 1) = \\ &= \nu_{00} - (B' + B'') J'' + (B' - B'') J''^2, \end{aligned} \quad (20.136)$$

dacă-l exprimăm pe  $J'$  prin  $J''$ , și

$$\begin{aligned} \nu_{J''} &= \nu_{00} + B' J' (J' + 1) - B'' (J' + 1) (J' + 2) = \\ &= \nu_{00} - (B' + B'') (J' + 1) + (B' - B'') (J' + 1)^2 = \\ &= \nu_{00} - 2B'' - (3B'' - B') J' + (B' - B'') J'^2, \end{aligned} \quad (20.137)$$

dacă-l exprimăm pe  $J''$  prin  $J'$ .

Formula (20.136) sau (20.137) dă o serie de linii cu  $\nu < \nu_{00}$ , care pentru  $B' = B''$  ar fi fost și ele echidistante, însă, din cauza existenței termenului pătratic cu  $B' < B''$ , se răresc (pentru  $B' > B''$  ele s-ar fi apropiat).

Trebuie atras atenția asupra asemănării dintre formula (20.134), în care  $J'$  ia valorile 1, 2, 3, ..., și (20.136), în care  $J''$  ia aceleași valori. Deosebirea dintre aceste formule constă numai în semnul termenului liniar. Dacă în (20.134) luăm  $J' = m$ , unde  $m = 1, 2, 3, \dots$ , iar în (20.136) luăm  $J'' = -m$ , unde  $m = -1, -2, -3, \dots$ , ambele formule devin identice, ele putându-se scrie sub forma

$$\nu_m = \nu_{00} + (B' + B'')m + (B' - B'')m^2, \quad (20.138)$$

unde

$$\left. \begin{aligned} m &= 1, 2, 3, \dots \text{ pentru ramura } R, \\ m &= -1, -2, -3, \dots \text{ pentru ramura } P. \end{aligned} \right\} \quad (20.139)$$

După semnul lui  $m$ , ramura  $R$  se denumește de multe ori *ramură pozitivă*, iar ramura  $P$  *ramură negativă*.

Linia de zero (care lipsește din spectru) corespunde la  $m = 0$ . Pentru  $B' = B'' = B$ , formula (20.138) se simplifică și mai mult, căpătînd forma

$$\nu_m = \nu_{00} + 2Bm. \quad (20.140)$$

Expresia (20.140) dă linii echidistante, așezate simetric față de linia de zero  $\nu_{00}$ .

Aplicînd formula (20.138), trebuie evident ținut minte că  $m > 0$  corespunde valorii numărului cuantic  $J = J'$  pentru nivelul de vibrație superior, iar  $m < 0$  valorii numărului cuantic  $J = J''$  pentru cel inferior, așa încît simetria formulei (20.138) nu este totală.

Dacă în afară de tranzițiile  $\Delta J = \pm 1$  sînt permise și tranzițiile  $\Delta J = 0$ , ceea ce are loc în cazul spectrelor de absorbție și emisie ale moleculelor biatomice pentru care momentul cinetic electronic nu este nul, atunci, în afară de ramurile  $R$  și  $P$ , apare și ramura  $Q$ , *ramura de zero* ( $\Delta J = 0$ ).

Pentru ramura  $Q$ , în conformitate cu (20.133), obținem ( $J' = J'' = J$ )

$$\nu_J = \nu_{00} + (B' - B'')J(J + 1). \quad (20.141)$$

Din cauza micimii lui  $B' - B''$  în comparație cu  $B' + B''$ , liniile ramurii  $Q$  sînt așezate destul de strîns și, în cazul unei dispersii mici a aparatului spectral, se contopesc într-o bandă îngustă.

Pentru spectrele Raman are loc regula de selecție

$$\Delta J = 0, \pm 2. \quad (20.142)$$

În afară de ramura  $Q$  (20.141), alcătuită din linii așezate aproape una de alta, se obțin și ramurile  $S$  și  $O$ . Analog formulelor (20.134) – (20.137), pentru ramura  $S$  ( $\Delta J = J' - J'' = +2$ ) avem

$$\begin{aligned} \nu &= \nu_{00} - 2B'' + (B' + 3B'')J' + (B' - B'')J'^2 = \\ &= \nu_{00} + 6B' + (5B' - B'')J'' + (B' - B'')J''^2 \end{aligned} \quad (20.143)$$

și pentru ramura  $O$  ( $\Delta J = J' - J'' = -2$ )

$$\begin{aligned} E &= \nu_{00} + 2B' - (3B' + B'')J'' + (B' - B'')J''^2 = \\ &= \nu_{00} - 6B - (5B'' - B')J' + (B' - B'')J'^2. \end{aligned} \quad (20.144)$$

Se obțin ansambluri de linii depărtate între ele cu intervale apropiate de  $4B$  (unde  $B = \frac{B' + B''}{2}$ ).

De regulă, în spectrele Raman se observă ramura  $Q$  sub forma nerezolvată și de aceea sub forma unei linii intense, iar ramurile  $S$  și  $O$  lipsesc din cauza intensității mici a liniilor componente ale acestor ramuri.

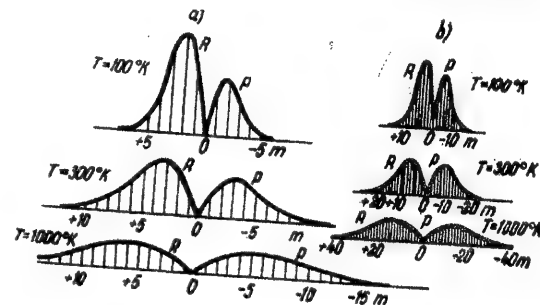


Fig. 20.14. — Distribuția intensităților într-o bandă de vibrație- rotație: a — pentru  $B = 10,44 \text{ cm}^{-1}$  (HCl); b — pentru  $B = 2 \text{ cm}^{-1}$ .

În cazul bandelor de absorbție de vibrație, în infraroșu un rol substanțial îl joacă distribuția intensităților în interiorul bandelor, între liniile de rotație. Intensitățile sînt aproximativ proporționale cu populațiile nivelelor de rotație pentru nivelul de rotație inferior, inițial pentru absorbție, nivele descise de formula (19.32). Avem

$$I_{\text{abs}} = c(2J'' + 1) e^{-\frac{B''J''(J''+1)}{kT}} = c(2J'' + 1) e^{-\frac{B''J''(J''+1)}{kT}}, \quad (20.145)$$

unde  $c$  este o constantă. În cazul unor  $J''$  mici ( $B''J''(J''+1) \ll kT$ ), populația  $n_{J''}$  crește pe seama factorului  $2J'' + 1$ , care determină ponderea statistică a nivelelor de rotație, iar după aceea, în cazul unor  $J''$  mari ( $B''J''(J''+1) \gg kT$ ), descreește rapid, din cauza factorului exponențial. Pentru valori intermediare, populația atinge un maxim și în ambele ramuri ale bandei de absorbție (ramură  $R$  și ramură  $P$ ) cele mai intense apar liniile corespunzătoare acestor valori ale lui  $J''$ . Se obține astfel, din cauza asimetriei din schema tranzițiilor (vezi fig. 20.11), un tablou de distribuție parțial simetric al intensităților în bande, reprezentat în figura 20.14 \*\*; distanța dintre maxime crește proporțional cu rădăcina pătrată a temperaturii absolute

$$\Delta \nu \sim \sqrt{T}. \quad (20.146)$$

\* Pentru  $B' \approx B''$ ,  $B' + 3B'' \approx 3B' + B'' \approx 2B' + 2B'' = 4B$ .

\*\* Intensitățile au fost calculate pe baza unei formule mai riguroase, obținută din (20.145) prin înlocuirea factorului  $2J'' + 1$  prin factorul  $J' + J'' + 1$  (vezi [46], p. 93).

În cazul unei dispersii mici, liniile de rotație se contopesc și formează un dublet (dubletul lui Bjerrum [301]). Din distanța  $\Delta\nu$  dintre maxime (pentru o bandă nerezolvată) poate fi găsită valoarea aproximativă a constantei de rotație  $B$ .

Poziția maximului de intensitate, ca funcție de  $J''$ , se găsește cu ușurință prin diferențierea expresiei (20.145), pe care o vom scrie aproximativ sub forma (omțind semnele prim și secund)

$$I_{abs} = 2cJ e^{-\frac{BJ^2}{kT}} \quad (20.147)$$

Avem

$$\frac{dI_{abs}}{dJ} = 2c e^{-\frac{BJ^2}{kT}} - 4c \frac{BJ^2}{kT} e^{-\frac{BJ^2}{kT}} \quad (20.148)$$

Egalind această expresie cu zero, găsim relația

$$E_{J_{max}} = BJ_{max}^2 = \frac{1}{2} kT, \quad (20.149)$$

adică maximele intensităților corespund valorii energiei de rotație egale cu  $\frac{1}{2} kT$ . Distanța  $\Delta\nu/2$  dintre maxime și linia de zero (vezi fig. 20.14), în conformitate cu (20.140), este

$$\frac{\Delta\nu}{2} = 2BJ_{max} \quad (20.150)$$

Folosind valoarea  $J_{max}$  din (20.149), găsim

$$\Delta\nu = 4B \sqrt{\frac{kT}{2B}} = 2\sqrt{2BkT}, \quad (20.151)$$

adică obținem formula (20.146).

Invers, valoarea lui  $B$  este

$$B = \frac{(\Delta\nu)^2}{8kT} = \frac{1}{8} \Delta\nu \frac{\Delta\nu}{kT} \quad (20.152)$$

ceea ce și permite determinarea lui  $B$  cu ajutorul distanței dintre maxime în cazul unei bande nerezolvate.

## Vibrațiile moleculelor poliatomice

### § 21.1. CARACTERISTICILE GENERALE ALE VIBRAȚIILOR NORMALE ALE MOLECULELOR POLIATOMICE

Spre deosebire de moleculele biatomice, care au un singur grad de libertate, moleculele poliatomice, fiind formate din mai mult de doi atomi, au cel puțin trei grade de libertate de vibrație. Singur acest fapt determină complexitatea mișcării de vibrație a unor asemenea molecule. O dată cu creșterea numărului atomilor din moleculă, crește  $N$  și de asemenea numărul gradelor de libertate de vibrație, egal cu  $r = 3N - 6$  în cazul general al moleculelor neliniare și  $r = 3N - 5$  în cazul particular al moleculelor liniare (vezi cap. 17, p. 570); în mod corespunzător se complică vibrațiile moleculelor și spectrele lor de vibrație.

Analog vibrațiilor moleculei biatomice, vibrațiile unei molecule poliatomice, în cazul unor amplitudini mici, sînt armonici. După cum se știe, pentru un sistem cu  $r$  grade de libertate, care efectuează vibrații mici în jurul pozițiilor de echilibru, se obțin  $r$  vibrații normale. Fiecare vibrație normală se face cu o anumită frecvență  $\nu_i$  ( $i = 1, 2, 3, \dots, r$ ). Starea de vibrație a unui sistem de particule, cum este molecula, se caracterizează în conformitate cu numărul gradelor de libertate de vibrație  $r$ , prin coordonate de vibrație independente  $x_\alpha$ , care determină deplasările particulelor din pozițiile de echilibru: în cazul unei anumite vibrații normale cu o frecvență  $\nu_i$ , aceste coordonate variază după legea

$$x_\lambda^{(i)} = x_{\lambda_0}^{(i)} \sin 2\pi \nu_i t \quad (\lambda = 1, 2, \dots, r; \quad i = 1, 2, \dots, r) \quad (21.1)$$

Aici  $x_{\lambda_0}^{(i)}$  este amplitudinea cu care coordonata  $x_\lambda$  variază în cazul vibrației normale a  $i$ -a și, în general, vorbind, la fiecare vibrație normală participă toate particulele. Relația dintre amplitudini pentru o vibrație normală dată determină forma acesteia.

Drept cel mai simplu exemplu de vibrații normale pot servi vibrațiile liniare simetrice și antisimetrice ale moleculei  $\text{CO}_2$ , moleculă triatomică liniară simetrică, în care atomii de oxigen, în cazul configurației de echilibru, sînt așezați la distanțe egale față de atomul de carbon (fig. 21.1 a).

Luînd

$$p_1 = p_0 + q_1, \quad p_2 = p_0 + q_2 \quad (21.2) \quad 723$$



unde  $q_1$  și  $q_2$  sînt variațiile lungimilor legăturilor C—O, pentru vibrația simetrică care se efectuează cu o anumită frecvență ( $\nu_s = 1337 \text{ cm}^{-1}$  \*) avem

$$q_1^{(s)} = q_{10}^{(s)} \sin 2\pi \nu_s t, \quad q_2^{(s)} = q_{20}^{(s)} \sin 2\pi \nu_s t \quad (q_{10}^{(s)} = q_{20}^{(s)} = q_0^{(s)}). \quad (21.3)$$

Cu ocazia acestei vibrații,  $q_1^{(s)} = q_2^{(s)}$  și  $\rho_1 = \rho_2$ , adică ambele legături se lungesc simultan și se scurtează simultan. Forma vibrațiilor este determinată de faptul că amplitudinile  $q_{10}^{(s)}$  și  $q_{20}^{(s)}$  cu care variază ambele legături și fazele vibrațiilor sînt aceleași.

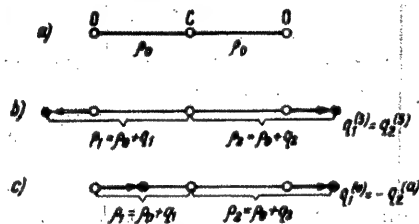


Fig. 21.1. — Oscilațiile liniare ale moleculei CO<sub>2</sub>: a) configurația de echilibru; b) oscilația simetrică; c) oscilația antisimetrică.

Pentru vibrația antisimetrică, care se face cu o altă frecvență ( $\nu_a = 2350 \text{ cm}^{-1}$ ), avem

$$q_1^{(a)} = q_{10}^{(a)} \sin 2\pi \nu_a t, \quad q_2^{(a)} = q_{20}^{(a)} \sin 2\pi \nu_a t \quad (q_{10}^{(a)} = -q_{20}^{(a)} = q_0^{(a)}). \quad (21.4)$$

În cazul acestei vibrații,  $q_1^{(a)} = -q_2^{(a)}$  și  $\rho_1 \neq \rho_2$ ; în timp ce una dintre legături se lungeste, cealaltă se scurtează și invers. Forma vibrațiilor este determinată de faptul că amplitudinile  $q_{10}^{(a)}$  și  $q_{20}^{(a)}$  cu care variază ambele legături sînt, ca și înainte, egale în mărime, însă fazele vibrațiilor acestor legături sînt opuse.

Vibrațiile normale simetrice și antisimetrice ale moleculei CO<sub>2</sub> sînt analoge vibrațiilor normale ale unui sistem format din două pendule identice legate între ele, deseori utilizat drept cel mai simplu exemplu de vibrații legate ale unui sistem cu două grade de libertate \*\*.

Legătura dintre pendule se poate realiza, de exemplu, așa cum se arată în figura 21.2 a și b, prin intermediul firului AB care trece prin punctele C și D în care sînt prinsе pendulele, sau, așa cum se arată în figura 21.2 c și d, cu ajutorul unui resort.

\* Valoarea medie a două frecvențe  $\nu_{s1} = 1286 \text{ cm}^{-1}$  și  $\nu_{s2} = 1388 \text{ cm}^{-1}$  observate în realitate; vezi mai jos p. 830.

\*\* Vibrațiilor liniare ale moleculei CO<sub>2</sub> le corespund două grade de libertate din cele  $r = 3N - 5 = 4$  grade de libertate de vibrație. Celelalte două grade de libertate corespund vibrațiilor de deformare, perpendiculare pe axa moleculei (vezi § 21.2, p. 728).

Ecuațiile de mișcare ale unui sistem format din asemenea pendule, în cazul unor unghiuri mici de deviere  $\alpha_1$  și  $\alpha_2$  față de poziția de echilibru, pot fi scrise sub forma

$$\begin{aligned} \ddot{\alpha}_1 &= \frac{d^2 \alpha_1}{dt^2} = -\beta \alpha_1 + \gamma \alpha_2, \\ \ddot{\alpha}_2 &= \frac{d^2 \alpha_2}{dt^2} = -\beta \alpha_2 + \gamma \alpha_1, \end{aligned} \quad (21.5)$$

unde  $\beta$  determină accelerația unghiulară a pendulului dat în cazul devierii lui față de poziția

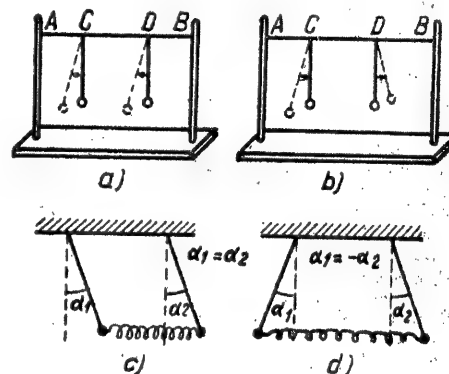


Fig. 21.2. — Oscilațiile unor pendule legate: a și b) oscilațiile simetrice și antisimetrice ale unor pendule legate cu un fir; c și d) oscilațiile simetrice și antisimetrice ale unor pendule legate printr-un arc.

de echilibru, iar  $\gamma$  este un coeficient de legătură care determină accelerația unghiulară a unuia dintre pendule în cazul devierii celuilalt.

Ecuațiile (21.5) trebuie rezolvate concomitent. Soluția se caută sub forma generală

$$\alpha_1 = \alpha_{10} \sin \omega t, \quad \alpha_2 = \alpha_{20} \sin \omega t. \quad (21.6)$$

Introducerea lui (21.6) în (21.5) conduce la un sistem de ecuații lineare omogene

$$\begin{cases} (\beta - \omega^2) \alpha_{10} - \gamma \alpha_{20} = 0, \\ -\gamma \alpha_{10} + (\beta - \omega^2) \alpha_{20} = 0, \end{cases} \quad (21.7)$$

a căror condiție de compatibilitate constă în egalitatea cu zero a determinantului

$$\begin{vmatrix} \beta - \omega^2 & -\gamma \\ -\gamma & \beta - \omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (21.8)$$

sau

$$(\beta - \omega^2)^2 - \gamma^2 = (\beta - \omega^2 - \gamma)(\beta - \omega^2 + \gamma) = 0. \quad (21.9)$$

\* De exemplu, în figura 21.2 c, d,  $\beta = \beta_0 + \gamma$ , unde  $\beta_0$  determină accelerația pendulului dat în cazul lipsei resortului (vezi, de exemplu, [127], p. 441).

De aici obținem două frecvențe pentru vibrațiile normale

$$4\pi^2\nu_s^2 = \omega_s^2 = \beta - \gamma, \quad 4\pi^2\nu_a^2 = \omega_a^2 = \beta + \gamma. \quad (21.10)$$

Vibrația normală simetrică ( $\alpha_1^{(s)} = \alpha_2^{(s)}$ ) cu frecvența  $\nu_s = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\beta - \gamma}$ , care se obține prin introducerea lui  $\omega_s^2$  în (21.7),

$$\alpha_1^{(s)} = \alpha_{10}^{(s)} \sin 2\pi\nu_s t, \quad \alpha_2^{(s)} = \alpha_{20}^{(s)} \sin 2\pi\nu_s t \quad (\alpha_{10}^{(s)} = \alpha_{20}^{(s)} = \alpha_0^{(s)}), \quad (21.11)$$

este analogă cu vibrația simetrică (21.3) a moleculei  $\text{CO}_2$  (vezi fig. 21.2 a, c și 21.1 b).

Vibrația normală antisimetrică ( $\alpha_1^{(a)} = -\alpha_2^{(a)}$ ) cu frecvența  $\nu_a = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\beta + \gamma}$ , care se obține prin introducerea lui  $\omega_a^2$  în (21.7),

$$\alpha_1^{(a)} = \alpha_{10}^{(a)} \sin 2\pi\nu_a t, \quad \alpha_2^{(a)} = \alpha_{20}^{(a)} \sin 2\pi\nu_a t \quad (\alpha_{10}^{(a)} = -\alpha_{20}^{(a)} = \alpha_0^{(a)}), \quad (21.12)$$

este analogă vibrației antisimetrice a moleculei  $\text{CO}_2$  (vezi fig. 21.2 b, d și 21.1 c).

Menționăm că, în cazul unui sistem de pendule legate, vibrațiile normale (21.11) și (21.12) se obțin numai în cazul unor condiții inițiale bine determinate, în particular dacă pentru  $t = 0$  ambele pendule sînt deviate la fel ( $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_0^{(s)}$ ), ceea ce dă vibrația (21.11), sau invers ( $\alpha_1 = -\alpha_2 = \alpha_0^{(a)}$ ), ceea ce dă vibrația (21.12). În cazul unor condiții inițiale arbitrare se obține o mișcare complicată, care reprezintă o suprapunere între cele două vibrații normale, supra-punere în care amplitudinile vibrațiilor pendulelor variază periodic și se produce un schimb de energie între pendule. Anumitei vibrații normale a sistemului de pendule îi corespunde excita-tarea unei anumite vibrații normale a moleculei. Mișcării complicate a sistemului de pendule care se obține în cazul suprapunerii unei serii de vibrații normale ale acestui sistem îi corespunde excitarea simultană a unei serii de vibrații normale ale moleculei.

Pentru caracterizarea completă a celor  $r$  vibrații normale ale moleculei trebuie cunoscute frecvențele acestor vibrații și formele vibrațiilor corespunzătoare acestor frecvențe. În aproximația considerată a unor vibrații mici și care are o largă aplicabilitate, energia se cuantifică separat pentru fiecare vibrație normală, ea fiind egală cu

$$E_{v_i} = v_i \left( v_i + \frac{1}{2} \right), \quad (21.13)$$

unde  $v_i$  este frecvența vibrației normale date, iar  $v_i$  numărul cuantic de vibrație corespunzător; după cum se vede, avem o perfectă analogie cu cuantificarea micilor oscilații ale unei molecule biatomice, descrise de formula (20.18)\*. Energia totală de vibrație este

$$E_{v_1, v_2, \dots, v_r} = \sum_{i=1}^r v_i \left( v_i + \frac{1}{2} \right), \quad (21.14)$$

iar energia de zero corespunzătoare a vibrațiilor

$$E_0 = E_{0, 0, \dots, 0} = \sum_{i=1}^r \frac{1}{2} v_i. \quad (21.15)$$

\* Ca și în (20.66), omitem factorul  $h$ .

Stările de vibrație excitate cele mai simple ale moleculei se obțin cînd  $v_i = 1$ , iar  $v_i = 0$  ( $i \neq j$ ). Energia unei asemenea stări este

$$E_{0, 0, \dots, 1, \dots, 0} = \sum_{i=1}^r \frac{1}{2} v_i + v_j = E_0 + v_j. \quad (21.16)$$

În acest caz se spune de multe ori că este excitată o cuantă a vibrației normale  $j$ . Cu ocazia tranziției între nivelele de energie (21.16) și (21.15) se emite sau se absoarbe un foton de frecvență  $\nu_j$  (dacă nu se ține seama de variația mică, simultană, posibilă a energiei de rotație).

Ansamblul de frecvențe  $\nu_i$  ale tranzițiilor de vibrație  $v_i = 0 \rightarrow v_i = 1$  ( $i = 1, 2, \dots, r$ ) este o caracteristică fundamentală a vibrațiilor normale, efectuate de o moleculă poliatomică.

La început vom analiza aspectele calitative ale clasificării vibrațiilor normale ale moleculelor după forma lor (§ 21.2) și alegerea rațională a coordonatelor de vibrație (§ 21.3) și numai după aceea ne vom opri asupra teoriei cantitative a vibrațiilor moleculelor poliatomice.

## § 21.2. CLASIFICAREA VIBRAȚIILOR NORMALE ALE MOLECULELOR DUPĂ FORMA LOR

Forma vibrației a  $i$ -a date se determină, în conformitate cu (21.1), prin relațiile amplitudinilor  $x_{10}^{(i)}, x_{20}^{(i)}, \dots, x_{r0}^{(i)}$ , cu care variază coordonatele de vibrație în timpul vibrației. Dacă drept coordonate de vibrație se aleg vibrațiile  $q_\lambda$  ale lungimilor legăturilor dintre atomi și variațiile  $\alpha_\mu$  ale unghiurilor dintre legături, atunci forma fiecărei vibrații se caracterizează prin relațiile dintre amplitudinile  $q_{\lambda 0}$  și  $\alpha_{\mu 0}$  cu care variază diversele legături și unghiuri.

De exemplu, în cazul moleculei triatomice neliniare  $\text{H}_2\text{O}$  (fig. 21.3), forma vibrațiilor se caracterizează prin raportul amplitudinilor cu care variază cele două legături O—H și unghiul H—O—H. Dacă se ia

$$\rho_1 = \rho_0 + q_1, \quad \rho_2 = \rho_0 + q_2, \quad \varphi = \varphi_0 + \alpha, \quad (21.17)$$

unde  $q_1, q_2$  și  $\alpha$  sînt coordonate de vibrație egale cu variațiile lungimilor legăturilor O—H și a unghiului H—O—H ( $\rho_0$  și  $\varphi_0$  sînt valorile de echilibru ale lungimilor legăturilor O—H și a unghiului H—O—H), atunci forma vibrațiilor se determină prin relația dintre amplitudinile  $q_{10}, q_{20}$  și  $\alpha_0$  în cazul vibrației normale date. Una dintre asemenea vibrații este arătată în figura 21.3 b; ea constă în variația simultană a lungimilor ambelor legături O—H și a unghiului H—O—H și se caracterizează prin amplitudinile  $q_{10}, q_{20}$  (de observat  $q_{10} = q_{20}$ ) și  $\alpha_0$ , cu care variază coordonatele  $q_1, q_2$  și  $\alpha$ .

În cazul unei molecule mai complicate, situația se prezintă analog. Atunci cînd molecula efectuează vibrații cu o anumită frecvență, la mișcare participă în principiu toți atomii și concomitent variază toate legăturile și toate unghiurile. Aceasta nu înseamnă însă că în cazul tuturor vibrațiilor

toți atomii participă substanțial la mișcarea generală și că concomitent se modifică substanțial toate coordonatele de vibrație. Dimpotrivă, de foarte multe ori vibrația are loc, practic vorbind, într-o anumită parte a moleculei, iar în anumite cazuri-limită se reduce în general la o modificare numai a lungimii unei legături sau numai a mărimii unui unghi. Pot exista vibrații în care să fie antrenati toți atomii, însă în acest caz se modifică numai lungi-

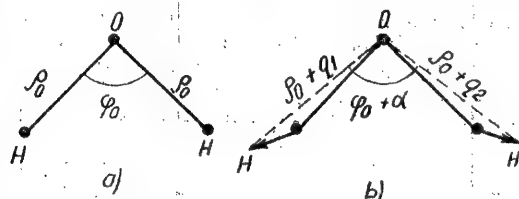


Fig. 21.3 - Forma oscilațiilor moleculei H<sub>2</sub>O: a - configurația de echilibru; b - oscilație total simetrică însoțită de o modificare simultană a lungimilor legăturilor și a unghiului.

mile legăturilor (unghiurile rămânând neschimbate) sau numai mărimile unghiurilor (lungimile legăturilor rămânând neschimbate).

Analiza formei vibrațiilor permite efectuarea unei clasificări a vibrațiilor după forma lor. În primul rând, vibrațiile pot fi împărțite în vibrații de valență și de deformare.

Vibrațiile de valență sînt acele vibrații cu ocazia cărora se modifică în special lungimile legăturilor, iar unghiurile dintre legături rămîn aproximativ neschimbate. În felul acesta, pentru vibrațiile de valență avem

$$q_\lambda^{(i)} \neq 0, \alpha_\mu^{(i)} \approx 0. \quad (21.18)$$

În cazul moleculei de apă, vibrația de valență e cea vibrație pentru care  $q_1 \neq 0, q_2 \neq 0, \alpha \approx 0$ .

Un caz-limită este cazul vibrațiilor de valență pură, pentru care variațiile unghiurilor dintre legături sînt riguros nule. Asemenea cazuri se realizează pentru unele vibrații moleculare care se bucură de o anumită simetrie. De exemplu, pentru moleculele liniare există vibrații liniare normale în cursul cărora atomii se deplasează de-a lungul axei moleculei. Asemenea vibrații (simetrice și antisimetrice) se realizează la molecula CO<sub>2</sub> (vezi fig. 21.1). Un alt exemplu de vibrații de valență pură îl oferă vibrațiile total simetrice ale moleculei de metan CH<sub>4</sub> (simetria T<sub>d</sub>), în cursul cărora toți atomii vibrează concomitent față de atomul central, de-a lungul axelor tetraedrice de ordinul trei (fig. 21.4); toate cele patru legături variază în același mod, iar unghiurile dintre ele rămîn constante (egale cu 109°28').

Vibrațiile de deformare sînt acele vibrații cu ocazia cărora se modifică în special unghiurile dintre legături, iar lungimile legăturilor rămîn aproximativ neschimbate. În felul acesta, pentru vibrațiile de deformare avem

$$q_\lambda^{(i)} \approx 0, \alpha_\mu^{(i)} \neq 0. \quad (21.19)$$

Pentru molecula de apă, vibrația de deformare este aceea pentru care  $q_1 \approx 0, q_2 \approx 0, \alpha \neq 0$ .

Un caz-limită este cazul vibrațiilor de deformare pură, pentru care variațiile lungimilor legăturilor sînt riguros nule. Aceste vibrații, ca și vibrațiile de valență pură, se realizează în cazul moleculelor care se bucură de o anumită simetrie. La molecule liniare, în afară de vibrații liniare există și vibrații în cursul cărora atomii efectuează mișcări perpendiculare față de axa moleculei. Drept exemplu poate servi vibrația moleculei CO<sub>2</sub>, în cursul căreia atomul C și atomii O vibrează cu faze opuse perpendicular pe axa moleculei (fig. 21.5). Cu această ocazie variază unghiul dintre legăturile CO, iar lungimile legăturilor, în cazul micilor vibrații, rămîn neschimbate\*.

Vibrația reală a moleculei se poate apropia atât de vibrația de valență, cît și de cea de deformare. Se poate realiza de asemenea cazul intermediar, cînd atât amplitudinile lui  $q_{\lambda 0}$  de variație ale lungimilor legăturilor cît și amplitudinile  $\sigma_{\mu 0}$  de variație ale unghiurilor au valori apreciabile. De cele mai multe ori se reușește totuși să se împartă aproximativ vibrațiile unei molecule în vibrații de valență și vibrații de deformare.

În afara clasificării vibrațiilor moleculare în vibrații de valență și de deformare, un interes deosebit prezintă clasificarea vibrațiilor după gradul lor de localizare. În afară de vibrațiile întregii molecule, luate ca un tot, pot exista vibrații ale diferitelor părți constituente ale moleculei, cum și vibrații localizate pe anumite legături sau unghiuri.

Un exemplu tipic de vibrații nelocalizate, privind întreaga moleculă (ca un tot), îl oferă vibrațiile lanțului carbonic din moleculele hidrocarburilor, în particular vibrațiile inelului carbonic, care reprezintă un lanț închis (cazul moleculei de benzen).

Drept exemplu de vibrații localizate pe anumite părți ale moleculei pot servi vibrațiile atomilor, în special cele ale atomilor de hidrogen din grupele CH<sub>3</sub> și CH<sub>2</sub>, aparținînd moleculelor de hidrocarburi. Un exemplu de vibrații localizate pe anumite legături îl întîlnim la molecule organice, care conțin o singură legătură dublă C = C, legătură ale cărei variații de lungime au loc în mare măsură independent de variațiile altor legături și unghiuri. Localizarea vibrațiilor pe anumite părți ale moleculei sau pe o anumită legătură depinde de relația dintre masele atomilor în vibrație.

\* Dacă se notează cu  $y$  deplasările perpendiculare pe axa moleculei ale atomilor O față de atomul C, lungimea legăturii C—O este  $\rho = \sqrt{\rho_0^2 + y^2} \approx \rho_0 \left(1 + \frac{y^2}{2\rho_0^2}\right)$ , adică variația lungimii legăturii este un infinit mic de ordinul doi în raport cu  $y$  și, în consecință, vibrațiile pot fi considerate ca fiind de deformare pură.

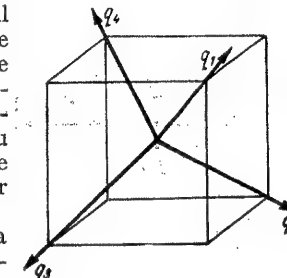


Fig. 21.4 - Oscilația total simetrică a moleculei CH<sub>4</sub>.

Dacă sînt legați între ei doi atomi de masă diferită, atunci la vibrațiile față de centrul comun de greutate participă în special atomul mai ușor. Această situație are loc în cazul deosebit de important al legăturilor C—H din moleculele organice: masa atomului de hidrogen este de 12 ori mai mică decît masa atomului de carbon. Practic vorbind, atomul de carbon rămîne în repaus, iar vibrațiile sînt efectuate în special de atomul de hidrogen legat de el. În grupările CH, CH<sub>2</sub> și CH<sub>3</sub>, vibrațiile de valență ale atomilor de hidrogen față de atomul de carbon sînt vibrații interne ale acestor grupe și influențează în mică măsură legătura dintre atomii de carbon și alți atomi mai grei. Variațiile ultimelor legături se produc în cea mai mare parte independent de variațiile legăturilor C—H din interiorul grupelor care conțin atomi de hidrogen. De exemplu, în molecula de etan (vezi fig. 18.5, p. 602) putem spune că sînt practic independente vibrațiile din interiorul grupelor CH<sub>3</sub> și vibrația grupelor CH<sub>3</sub> legate prin intermediul legăturii C—C una față de cealaltă.

Fig. 21.5. — Oscilația de deformare a moleculei CO<sub>2</sub>.

Dacă între ei sînt legați atomi cu o aceeași masă, de exemplu atomi de carbon dintr-un lanț carbonic, la variația lungimii fiecărei legături participă ambii atomi. Iau naștere vibrații care cuprind toți atomii din lanț.

În afară de relațiile dintre masele atomilor în vibrație, un rol important în clasificarea vibrațiilor îl joacă și mărimile relative ale forțelor care iau naștere cu ocazia variației lungimilor diverselor legături și a unghiurilor, dintre ele; mărimea acestor forțe se determină aproximativ cu ajutorul constantelor cvasielastice corespunzătoare.

Pentru o evaluare foarte grosieră a frecvențelor diferitelor vibrații se pot utiliza formule analoge formulelor (20.19) pentru frecvența vibrațiilor armonice ale unei molecule biatomice,

$$\nu_\lambda = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_\lambda}{M_\lambda}}, \quad (21.20)$$

unde  $k_\lambda$  este o constantă de forță cvasielastică, iar  $M_\lambda$  masa redusă a atomilor care formează legătura în cauză (sau o mărime analogă pentru atomii care formează unghiul în cauză \*).

Așa cum rezultă din (21.20), relația dintre frecvențele corespunzătoare diverselor legături și unghiuri depinde de relația dintre constantele

\* Pentru unghiul Y—X—Y dintre legăturile X—Y formate de atomul X împreună cu atomii Y, în cazul valorii de echilibru a acestui unghi egale cu 90°, în (21.20) intervine pur și simplu masa redusă  $M_\lambda/2$  a celor doi atomi X; în alte cazuri (pentru  $\varphi \neq 90^\circ$ , ca și pentru un unghi de tipul Y—X—Z, unde Y și Z sînt atomi diferiți),  $M_\lambda$  se exprimă într-un mod mai complicat, prin intermediul masei atomilor. În același timp, la efectuarea comparației mărimilor  $\nu_\lambda$  pentru legături și unghiuri pornind de la valorile corespunzătoare  $k_\lambda$  și  $M_\lambda$ , în locul coordonatelor unghiulare  $\alpha$  trebuie luate coordonatele liniare  $\rho_0^\alpha$  ( $\rho_0$  este lungimea de echilibru a legăturii), care au dimensiunea unei lungimi.

de forță cum și de relația dintre masele reduse

$$\frac{\nu_\lambda}{\nu_\mu} = \sqrt{\frac{k_\lambda}{k_\mu} \frac{M_\mu}{M_\lambda}}. \quad (21.21)$$

Variația unghiurilor dintre legături se produce mult mai ușor decît variația lungimilor acestor legături; constanta de forță  $k_{def}$  pentru variația unghiurilor este mică în comparație cu constanta de forță  $k_{val}$  corespunzătoare lungimilor legăturilor

$$k_{def} \ll k_{val}. \quad (21.22)$$

De regulă,  $k_{def}$  este cam de zece ori mai mic decît  $k_{val}$ . De exemplu, în cazul metanului, constanta  $k_\alpha = k_{def}$  corespunzătoare variației unghiurilor H—C—H este aproape de 12 ori mai mică decît constanta  $k_\alpha = k_{val}$  corespunzătoare variației lungimilor legăturilor C—H. În molecula de apă, constanta  $k_{def}$  pentru variația unghiului H—O—H este de 11 ori mai mică decît constanta  $k_{val}$  pentru variația lungimii legăturii O—H. Pentru lanțul carbonic, raportul dintre  $k_{def}$  și  $k_{val}$  (pentru unghiul C—C—C și legătura C—C) este 1/12\*.

În baza relației (21.21), frecvențele vibrațiilor de deformare se constată a fi mult mai mici decît frecvențele vibrațiilor de valență ale legăturilor care formează aceste unghiuri. Pentru  $k_{def} = 0,1 k_{val}$  și aceeași valoare a masei reduse\*\*, raportul frecvențelor  $\frac{\nu_{def}}{\nu_{val}}$  este aproximativ 1/3. Într-adevăr, frecvențele vibrațiilor de deformare sînt de două-trei ori mai mici decît frecvențele vibrațiilor de valență corespunzătoare.

Pentru molecula H<sub>2</sub>O,  $\frac{\nu_{def}}{\nu_{val}} \approx 0,43$  ( $\nu_{def} = 1\,600\text{ cm}^{-1}$ , valoarea medie a lui  $\nu_{val}$  pentru vibrațiile simetrice și antisimetrice este  $\frac{3\,650 + 3\,750}{2} = 3\,700\text{ cm}^{-1}$ ); pentru molecula CO<sub>2</sub> acest raport este de 0,50 dacă se ia drept frecvență a vibrațiilor simetrice de valență valoarea  $1\,335\text{ cm}^{-1}$  și 0,28 dacă pentru frecvența vibrațiilor de valență antisimetrice se ia valoarea  $2\,350\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{def} = 667\text{ cm}^{-1}$ ).

În cazul important al moleculelor de hidrocarburi, frecvențele vibrațiilor de deformare ale unghiurilor H—C—H, formate de cele două legături C—H, sînt aproximativ de două ori mai mici, iar frecvențele vibrațiilor

\* Dacă se ia valoarea constantei  $k_{def}$  ținînd seama că, de regulă, valoarea care indică frecvența  $k_Y$  (vezi mai jos, p. 848) este calculată nu pentru produsul  $\rho_{CH} \gamma$ , ci pentru produsul  $\rho_{CH}^2 \gamma$ , și de aceea  $k_{def} = k_Y \left( \frac{\rho_{CH}}{\rho_{CC}} \right)^2 = k_Y \left( \frac{1,09}{1,54} \right)^2 = 0,5 k_Y \left( \frac{1}{2} k_Y \rho_{CH}^2 \gamma^2 = \frac{1}{2} k_{def} \rho_{CC}^2 \gamma^2$ , vezi nota de la p. 846;  $\gamma$  reprezintă variația unghiului C—C—C).

\*\* Ceea ce nu este tocmai corect, deoarece pentru vibrațiile de deformare, în cazul general intervine o mărime care poate să difere întrucîtva de masa redusă, vezi tabela 21.1, p. 752.

de deformare ale unghiurilor  $C-H$ , formate de legătura  $C-H$  cu legătura  $C-C$ , aproximativ de trei ori mai mici decât frecvențele vibrațiilor de valență  $C-H$ . În acest caz este rațional să se distingă două tipuri de vibrații de deformare  $C-H$ : interne și externe.

În cazul vibrațiilor de deformare interne,  $C-H$  variază unghiurile  $H-C-H$ , din interiorul grupe  $CH_3$  (carbonul acestei grupe este legat prin încă o legătură simplă de un alt atom  $C$ , vezi fig. 21.6 *a* sau din interiorul grupe  $CH_2$  (carbonul acestei grupe este legat prin încă două legături simple cu doi atomi  $C$  sau printr-o legătură dublă cu un singur atom  $C$ , vezi fig. 21.6 *b, c*).

În cazul vibrațiilor de deformare externe,  $C-H$  variază unghiurile  $C-C-H$  sau  $C=C-H$ , care determină orientarea întregii grupe  $CH_3$  sau  $CH_2$  în ansamblu față de legăturile  $C-C$  sau  $C=C$  (fig. 21.6 *d, e, f*). În categoria vibrațiilor de deformare externe trebuie incluse și variațiile unghiurilor  $C-C-H$ ,  $C=C-H$  sau  $C\equiv C-H$ , care determină orientarea legăturii  $C-H$  în cazul grupe  $CH$ , al cărei carbon este legat cu încă unul, doi sau trei atomi de  $C$  (vezi fig. 21.6 *g, h, i*).

Împărțirea vibrațiilor de deformare în interne și externe poate fi făcută și în cazul altor grupe care conțin atomi de hidrogen, de exemplu în cazul grupelor  $NH_2$ .

La compararea frecvențelor diverselor vibrații de deformare sau de valență, rolul principal îl joacă deosebirea dintre masele atomilor și un rol mai puțin important, deosebirea dintre constantele de forță.

Masa mică a atomilor de hidrogen duce la aceea că frecvențele vibrațiilor de valență ale legăturilor  $C-H$ ,  $O-H$ ,  $N-H$  sînt de  $3\,000-3\,500\text{ cm}^{-1}$ . Frecvențele vibrațiilor legăturilor simple  $C-C$  sînt de aproximativ  $1\,000\text{ cm}^{-1}$ . Acest lucru este în acord cu faptul că masa redusă a legăturilor  $C-C$  este mult mai mare decât masa redusă a legăturilor  $C-H$ . În cazul legăturilor care conțin atomi grei, frecvențele vibrațiilor sînt și mai mici. De exemplu, frecvența vibrației legăturii  $C-Cl$  este de  $700\text{ cm}^{-1}$ , iar cea a vibrației  $C-I$  aproximativ de  $500\text{ cm}^{-1}$ .

Relații analoge se obțin și pentru vibrațiile de deformare. În timp ce frecvențele de variație ale unghiurilor  $H-C-H$  sînt de aproximativ  $1\,400\text{ cm}^{-1}$ , frecvențele de variație ale unghiurilor  $C-C-H$  sînt de ordinul  $300-400\text{ cm}^{-1}$ , adică aproximativ de trei ori mai mici. Această situație este în acord cu faptul că masa atomilor cuplați la atomul central de carbon crește de 12 ori. Frecvențele de variație ale unghiurilor  $C-C-H$ , corespunzătoare vibrațiilor de deformare externe, reprezintă aproximativ  $1\,000\text{ cm}^{-1}$  și sînt de aproximativ 1,4 ori mai mici decât frecvențele de variație ale unghiurilor  $H-C-H$  corespunzătoare vibrațiilor de deformare interne; aceasta se datorește faptului că în ultimul caz masa redusă care intervine în (21.20) este aproximativ de două ori mai mică \*.

\* Vezi tabela 21.1, p. 752. Pentru masa redusă corespunzătoare unghiurilor  $H-C-H$  se poate lua valoarea foarte aproximativă  $\frac{1}{2} M_H$ , iar pentru unghiurile  $C-C-H$  pur și simplu  $M_H$ .

În cazul unor mase atomice egale, deosebirea dintre frecvențele vibrațiilor de valență poate fi determinată de deosebirea dintre constantele de forță pentru diversele legături (simple, duble etc.). Cazul cel mai important este acela al legăturilor simple, duble și triple dintre atomii de carbon,

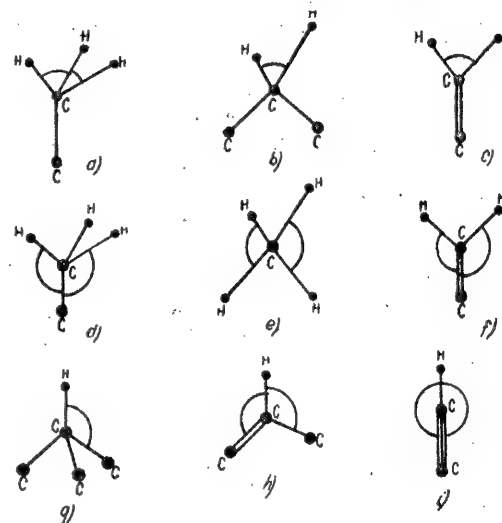


Fig. 21.6. — Oscilații de deformare: *a, b, c* — oscilații de deformare interne; *d, e, f, g, h, i* — oscilații de deformare externe.

legături  $C-C$ ,  $C=C$  și  $C\equiv C$ . Frecvența vibrațiilor crește cu ocazia trecerii de la o legătură simplă la una dublă de la  $1\,000\text{ cm}^{-1}$  la  $1\,600\text{ cm}^{-1}$ , iar cu ocazia trecerii de la o legătură dublă la una triplă de la  $1\,600\text{ cm}^{-1}$  la  $2\,000\text{ cm}^{-1}$  ceea ce corespunde unei creșteri totale a constantei de forță de  $\left(\frac{2\,000}{1\,000}\right)^2 = 4$  ori.

Pe baza clasificării vibrațiilor după forma lor, în cazul unei molecule date se obțin o serie de tipuri de vibrație. De exemplu, pentru moleculele de hidrocarburi, tipurile principale de vibrație sînt: vibrațiile de valență  $C-H$ , vibrațiile de valență  $C-C$ , vibrațiile de deformare interne și externe ale unghiurilor  $H-C-H$  și  $C-C-H$ , vibrațiile de deformare ale unghiurilor  $C-C-C$ .

Un rezultat foarte important al clasificării vibrațiilor moleculare, după forma lor, constă în aceea că anumite frecvențe de vibrație corespund anumitor legături și anumitor grupe de legături din moleculă, anumitei structuri spațiale a moleculei. Existența unor asemenea frecvențe de vibra-



ție caracteristică — *frecvențe caracteristice*, — permite să se tragă concluzii cu privire la structura moleculelor studiate și prezintă o mare importanță pentru analiza spectrală moleculară a substanțelor pe baza spectrelor de vibrație. Problema importantă a frecvențelor caracteristice și cea a specificității vibrațiilor moleculelor în general (inclusiv problema privind specificitatea intensităților) va fi discutată în amănunt mai târziu, în capitolul 23, consacrat spectrelor de vibrație (vezi § 23.6).

Trebuie subliniat că în majoritatea cazurilor clasificarea vibrațiilor după forma lor este numai aproximativă. Se întâlnesc și vibrații de tip intermediar, de exemplu vibrații intermediare între cele de valență și cele de deformare, fapt care a fost menționat mai înainte (vezi p. 729). Atribuirea unor asemenea vibrații unuia dintre tipurile cunoscute își pierde, în general, sensul. Totuși, și clasificarea aproximativă, bazată pe considerarea cazurilor-limită, are o mare importanță în studiul spectrelor de vibrație, mai ales în legătură cu posibilitatea găsirii frecvențelor caracteristice, indicii ale anumitei compoziții și ale anumitei structuri moleculare.

În cele ce urmează vom utiliza pe scară largă clasificarea vibrațiilor moleculelor după forma lor. Ținând seama de această clasificare, poate fi rezolvată și problema privind alegerea rațională a coordonatelor de vibrație, chestiune tratată în paragraful următor.

### § 21.3. FORMA ENERGIEI POTENȚIALE ȘI ALEGEREA COORDONATELOR DE VIBRAȚIE

Problema privind alegerea corectă a coordonatelor de vibrație are o importanță esențială pentru rezolvarea problemei privind vibrațiile moleculelor poliatomice, deoarece din cauza complexității acestei probleme, condiționată de numărul mare de grade de libertate, este foarte important ca ea să poată fi rezolvată cu metode cât mai raționale și cât mai puțin greoaie.

Aici este vorba de coordonatele de vibrație *inițiale* în care se exprimă energia potențială și cea cinetică a moleculei, coordonate ale căror amplitudini de variație determină în mod intuitiv forma vibrațiilor. Drept coordonate de vibrație definitive sînt *coordonatele normale*, adică coordonatele care fiecare variază cu o anumită frecvență  $\nu_i$ , corespunzătoare vibrației normale, după legea

$$\xi_i = \xi_{i0} \sin 2\pi \nu_i t. \quad (21.23)$$

Coordonatele normale sînt legate liniar de coordonatele de vibrație inițiale. Această legătură va fi discutată în amănunt în cele ce urmează, în § 21.4.

În cazul vibrațiilor pendulelor legate (§ 21.1), coordonate normale sînt

$$\xi_s = \alpha^{(s)} = \alpha_0^{(s)} \sin 2\pi \nu_s t, \quad \xi_a = \alpha^{(a)} = \alpha_0^{(a)} \sin 2\pi \nu_a t. \quad (21.24)$$

Pentru anumite vibrații normale, coordonatele de vibrație inițiale  $\alpha_1$  și  $\alpha_2$  se găsesc cu ajutorul formulelor (21.11) și (21.12), care iau forma

$$\alpha_1^{(s)} = \alpha_2^{(s)} = \alpha^{(s)} = \xi_s; \quad \alpha_1^{(a)} = -\alpha_2^{(a)} = \alpha^{(a)} = \xi_a. \quad (21.25)$$

Expresiile complete ale coordonatelor de vibrație inițiale, exprimate cu ajutorul celor normale, sînt următoarele:

$$\left. \begin{aligned} \alpha_1 &= \alpha_1^{(s)} + \alpha_1^{(a)} = \xi_s + \xi_a, \\ \alpha_2 &= \alpha_2^{(s)} + \alpha_2^{(a)} = \xi_s - \xi_a, \end{aligned} \right\} \quad (21.26)$$

cu alte cuvinte coordonatele  $\alpha_1$  și  $\alpha_2$  sînt legate liniar de coordonatele  $\xi_s$  și  $\xi_a$ . Aceasta corespunde faptului că vibrațiile reale reprezintă o suprapunere de vibrații normale.

Dat fiind că mișcarea de vibrație constă într-o variație periodică a așezării relative a atomilor, drept coordonate de vibrație trebuie alese variațiile mărimilor care caracterizează această așezare. Drept asemenea mărimi pot servi distanțele dintre atomi  $\rho_\lambda$  și unghiurile dintre legături  $\varphi_\mu$ . *Variațiile  $q_\lambda$  și  $a_\mu$  ale distanțelor și unghiurilor* (față de valorile lor de echilibru  $\rho_{\lambda 0}$  și  $\varphi_{\mu 0}$  (vezi (21.2) și (21.17)) reprezintă *coordoate de vibrație naturale*.

Trebuie menționat că la introducerea coordonatelor naturale drept coordonate relative dispăre necesitatea de a se lua în considerare mișcarea de rotație și cea de translație și problema care se obține este o problemă vibrațională pură. Într-o serie de lucrări, drept coordonate de vibrație s-au introdus deplasările atomilor față de pozițiile de echilibru într-un sistem de coordonate rectangular și a fost necesar să se utilizeze condiții suplimentare de egalitate cu zero a impulsului moleculei și a momentului ei cinetic pentru a separa vibrația de mișcarea de translație și cea de rotație. În coordonate naturale de vibrație, impulsul total și momentul cinetic total al moleculei se anulează în mod automat [305].

Variația lungimii legăturilor și a unghiurilor dintre legături introduse drept coordonate de vibrație în paragrafele anterioare reprezintă cazuri particulare ale coordonatelor de vibrație naturale; se pot introduce și variațiile distanțelor dintre atomii care nu formează între ei legături chimice, cum și variații de unghiuri care nu reprezintă unghiuri dintre legături vecine și care au un atom comun.

În alegerea coordonatelor de vibrație naturale independente există totdeauna o anumită situație arbitrară \*. De exemplu pentru molecula de apă, în locul coordonatei  $\alpha$  (vezi (21.17)) se poate alege variația  $q$  a distanței  $\rho_{12}$  dintre atomii de hidrogen (vezi p. 600).

Alegerea coordonatelor de vibrație (în cele ce urmează, prin coordonate de vibrație vom înțelege totdeauna coordonate de vibrație naturale) trebuie făcută în acord cu forțele de interacțiune dintre atomii din moleculă, forțe care determină mișcarea de vibrație. Aceste forțe se caracterizează prin niște constante care intervin în expresia energiei potențiale. În felul acesta, problema alegerii coordonatelor de vibrație se constată a fi strîns legată de problema privind forma energiei potențiale.

Să analizăm mai în amănunt expresia energiei potențiale pentru o moleculă poliatomică.

Energia potențială a moleculei, adică energia ei electronică în cazul unor nuclee fixe (vezi § 17.3, p. 568), este o funcție de coordonatele de vibrație naturale:

$$U = U(x_1, x_2, \dots, x_r). \quad (21.27)$$

\* Numai în cazul moleculei biatomice există numai o singură coordonată de vibrație naturală posibilă: variația  $q$  a distanței  $p$  dintre atomi.



În cazul micilor oscilații efectuate în vecinătatea pozițiilor de echilibru, dacă ne limităm la termenii patratici ai dezvoltării în serie a energiei potențiale după coordonatele de vibrație, obținem (analog cu (17.32))

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\lambda\mu} k_{\lambda\mu} x_{\lambda} x_{\mu} \quad (k_{\lambda\mu} = k_{\mu\lambda}). \quad (21.28)$$

Dezvoltarea funcției (21.27) depinzând de  $r$  variabile  $x_1, x_2, \dots, x_r$  în vecinătatea punctului  $x_1 = x_2 = \dots = x_r = 0$  este de forma

$$U = U_0 + \sum_{\lambda} \left( \frac{\partial U}{\partial x_{\lambda}} \right)_0 x_{\lambda} + \frac{1}{2!} \sum_{\lambda\mu} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial x_{\lambda} \partial x_{\mu}} \right)_0 x_{\lambda} x_{\mu} + \frac{1}{3!} \sum_{\lambda\mu\nu} \left( \frac{\partial^3 U}{\partial x_{\lambda} \partial x_{\mu} \partial x_{\nu}} \right)_0 x_{\lambda} x_{\mu} x_{\nu} + \dots \quad (21.29)$$

Termenul linear se anulează ca urmare a condițiilor de echilibru  $\left( \frac{\partial U}{\partial x_{\lambda}} \right)_0 = 0$ , care trebuie să fie satisfăcute pentru toate coordonatele; neglijăm termenul cubic și cei superiori, considerându-i mici, iar în ce privește  $U_0 = (e_0)_0$  îl presupunem nul, adică socotim energia potențială față de minimul ei. Notînd

$$\left( \frac{\partial^2 U}{\partial x_{\lambda} \partial x_{\mu}} \right)_0 = k_{\lambda\mu}, \quad (21.30)$$

obținem (21.28)

Expresia (21.28) diferă esențialmente de expresia (17.32) pentru energia potențială a moleculei biatomice prin aceea că conține nu numai *pătratele  $x_{\lambda}$  ale fiecărei coordonate, dar și produsele  $x_{\lambda} x_{\mu}$  dintre diversele coordonate  $x_{\lambda}$  și  $x_{\mu}$* . Pentru a lămuri sensul ambelor tipuri de termeni, vom scrie energia potențială sub forma explicită pentru o moleculă triatomică neliniară de tip general XYZ (fig. 21.7) în coordonate  $q_1, q_2$  și  $\alpha$ , unde  $q_1$  și  $q_2$  sînt variațiile lungimilor legăturilor X—Y și Y—Z, iar  $\alpha$  variația unghiului Y—X—Z. Luînd  $x_1 = q_1, x_2 = q_2, x_3 = \alpha$  și ținînd seama de faptul că  $k_{\lambda\mu} = k_{\mu\lambda}$ , obținem

$$U = \frac{1}{2} k_{11} q_1^2 + \frac{1}{2} k_{22} q_2^2 + \frac{1}{2} k_{33} \alpha^2 + k_{12} q_1 q_2 + k_{13} q_1 \alpha + k_{23} q_2 \alpha, \quad (21.31)$$

adică obținem trei termeni diagonali, analogi cu (17.32) și care conțin pătratele coordonatelor de vibrație, și trei termeni nediagonali, care conțin produsele diverselor coordonate de vibrație.

Să analizăm forțele care acționează în acest caz.

Forța care modifică lungimea primei legături este

$$f_1 = - \frac{\partial U}{\partial q_1} = - k_{11} q_1 - k_{12} q_2 - k_{13} \alpha \quad (21.32)$$

Primul termen din (21.32) reprezintă forța cvasielastică obișnuită, care depinde de valoarea coordonatei considerate; termenul doi și trei dau forțele cvasielastice care modifică coordonata în cauză, însă care depind de variația celei de-a doua legături, cum și de variația unghiului. Coeficientul  $k_{11}$  reprezintă o constantă de forță a primei legături, iar coeficienții  $k_{12}$  și  $k_{13}$  caracte-

ristează acțiunea variațiilor legăturii a doua și a unghiului asupra primei legături.

În mod analog, forța care modifică lungimea celei de-a doua legături este

$$f_2 = - \frac{\partial U}{\partial q_2} = - k_{12} q_1 - k_{22} q_2 - k_{23} \alpha. \quad (21.33)$$

Din compararea lui (21.33) cu (21.32) rezultă că acțiunea variației primei legături asupra celei de-a doua este determinată de același coeficient  $k_{12}$  ca și acțiunea variației celei de-a doua legături asupra primei. În felul acesta, coeficientul  $k_{12}$  determină interacțiunea legăturilor; prescurtat, de multe ori se vorbește despre o „interacțiune” a coordonatelor respective. În general, coeficienții nediagonali din (21.28),  $k_{\lambda\mu}$  ( $\mu = \lambda$ ), determină interacțiunea coordonatei  $x_{\lambda}$  și  $x_{\mu}$ , iar coeficienții diagonali,  $k_{\lambda\lambda}$ , „acțiunea coordonatei  $x_{\lambda}$  asupra ei însăși”.

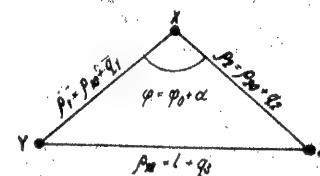


Fig. 21.7. — Coordonate de vibrație naturale pentru o moleculă de tip XYZ.

În sfîrșit pentru coordonata unghiulară avem \*

$$f_3 = - \frac{\partial U}{\partial \alpha} = - k_{13} q_1 - k_{23} q_2 - k_{33} \alpha. \quad (21.34)$$

Pe viitor vom nota prin  $k_{\alpha\lambda}$  constantele diagonale  $k_{\lambda\lambda}$  (constantele de forță pentru distanțele și unghiurile corespunzătoare), iar cu alte litere constantele nediagonale. Scriind

$$\left. \begin{aligned} k_{11} &= k_1, \quad k_{22} = k_2, \quad k_{33} = k_{\alpha}, \\ k_{12} &= h, \quad k_{13} = A_1, \quad k_{23} = A_2, \end{aligned} \right\} \quad (21.35)$$

vom scrie relațiile (21.31) și (21.32)–(21.34) sub forma

$$U = \frac{1}{2} k_1 q_1^2 + \frac{1}{2} k_2 q_2^2 + \frac{1}{2} k_{\alpha} \alpha^2 + h q_1 q_2 + A_1 q_1 \alpha + A_2 q_2 \alpha, \quad (21.36)$$

$$\left. \begin{aligned} f_1 &= - \frac{\partial U}{\partial q_1} = k_1 q_1 - h q_2 - A_1 \alpha, \\ f_2 &= - \frac{\partial U}{\partial q_2} = - h q_1 - k_2 q_2 - A_2 \alpha, \\ f_3 &= - \frac{\partial U}{\partial \alpha} = - A_1 q_1 - A_2 q_2 - k_{\alpha} \alpha. \end{aligned} \right\} \quad (21.37)$$

\* Aceasta este o forță generalizată care în cazul de față reprezintă momentul forței față de o axă perpendiculară pe planul unghiului.

Ultimii trei termeni din (21.36) pot fi tratați drept energia de interacțiune dintre coordonatele  $q_1$ ,  $q_2$  și  $\alpha$ . Pentru  $h = A_1 = A_2 = 0$ , această energie se anulează și rămân numai termenii care conțin pătratele coordonatelor. Cu această ocazie, forțele (21.37) se reduc la niște forțe cvasielastice obișnuite, care depind numai de proprietățile legăturii sau unghiului în cauză. Totuși, neglijarea constantelor de forță nediagonale este posibilă numai pentru evaluările cele mai grosiere; de ele trebuie ținut seama în toate calculele privind vibrațiile. Aceasta constituie una dintre cauzele care condiționează complexitatea calculului referitoare la vibrațiile moleculelor.

În cazul general al moleculelor poliatomice, energia potențială poate fi scrisă într-o formă analogă cu (21.31):

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\lambda} k_{\lambda\lambda} x_{\lambda}^2 + \sum_{\substack{\lambda\mu \\ (\mu > \lambda)}} k_{\lambda\mu} x_{\lambda} x_{\mu} \quad (k_{\lambda\mu} = k_{\mu\lambda}). \quad (21.38)$$

În (21.38) sînt scoși în evidență termenii care depind de pătratul unei coordonate, cum și termenii care depind de produsele a două coordonate și care caracterizează interacțiunea lor.

Forța care modifică coordonata  $x_{\lambda}$  este \*

$$f_{\lambda} = - \frac{\partial U}{\partial x_{\lambda}} = - \sum_{\mu} k_{\lambda\mu} x_{\mu} = - k_{\lambda\lambda} x_{\lambda} - \sum_{\mu \neq \lambda} k_{\lambda\mu} x_{\mu}, \quad (21.39)$$

adică se compune din forța cvasielastică obișnuită care depinde de valoarea coordonatei respective și din suma forțelor cvasielastice care depind de valorile tuturor celorlalte coordonate.

În principiu, toți  $k_{\lambda\mu} \neq 0$ , însă practic, în cazul moleculelor complicate, pentru coordonatele  $x_{\lambda}$  și  $x_{\mu}$  corespunzătoare legăturilor sau unghiurilor depărtate între ele,  $k_{\lambda\mu}$  pot fi considerați ca fiind nuli.

Pornind de la expresia (21.38) pentru energia potențială, putem rezolva și problema privind alegerea cea mai rațională a coordonatelor de vibrație. Dat fiind că rezolvarea problemei privind vibrațiile se complică mult ca urmare a existenței termenilor nediagonali, este foarte indicat ca aceste coordonate să se aleagă în așa fel, încît termenii nediagonali să fie pe cît posibil mici. În conformitate cu reprezentările intuitive asupra structurii moleculelor, drept asemenea coordonate sînt alese, de obicei, variațiile lungimilor legăturilor și variațiile unghiurilor dintre legături.

Vom analiza această problemă utilizînd iarăși drept exemplu molecula triatomică neliniară. Energia potențială a unei asemenea molecule (dacă se aleg drept coordonate variațiile  $q_1$  și  $q_2$  ale lungimilor legăturilor și variațiile  $\alpha$  ale unghiului dintre legături) se exprimă, așa cum am văzut, cu ajutorul formulei (21.36), care, în cazul neglijării constantelor nediagonale, se reduce la

$$U = \frac{1}{2} k_{q_1} q_1^2 + \frac{1}{2} k_{q_2} q_2^2 + \frac{1}{2} k_{\alpha} \alpha^2. \quad (21.40)$$

\* În cazul general, aceasta este forța generalizată, corespunzătoare coordonatei generalizate  $x_{\lambda}$ ; în cazul particular al coordonatelor unghiulare, momentul forței.

Modelul respectiv de forță al moleculei poartă denumirea de *modelul forțelor de valență*; în acest model se ține seama de forțele cvasielastice care caracterizează variațiile lungimilor legăturilor, adică a distanțelor dintre atomi legați prin forțe chimice (de valență) și variațiile unghiurilor dintre legături (unghiuri de valență), însă se neglijează interacțiunile dintre legături și unghiuri.

Energia potențială se poate însă exprima introducînd drept coordonate (vezi p. 736)  $q_1$ ,  $q_2$  și  $q_3$ , unde  $q_3$  este variația distanței dintre atomii nelegați din punct de vedere chimic (fig. 21.7). În felul acesta, coordonata  $\alpha$  se înlocuiește prin coordonata  $q_3$ , iar coordonatele  $q_1$  și  $q_2$  își păstrează semnificația lor. Utilizînd coordonatele  $q_1$ ,  $q_2$  și  $q_3$ , energia potențială se scrie sub forma

$$U = \frac{1}{2} k'_{q_1} q_1^2 + \frac{1}{2} k'_{q_2} q_2^2 + \frac{1}{2} k'_{q_3} q_3^2 + h'_{12} q_1 q_2 + h'_{13} q_1 q_3 + h'_{23} q_2 q_3, \quad (21.41)$$

unde constantele de forță sînt altele chiar în termenii care conțin, ca și înainte,  $q_1^2$ ,  $q_2^2$  și  $q_1 q_2$  \*. Alta este și energia de interacțiune determinată de ultimii trei termeni din (21.41). Dacă în (21.41) luăm  $h' = h'' = h''' = 0$ , se obține un model molecular, denumit *modelul forțelor centrale*; într-un asemenea model se ține seama numai de forțele cvasielastice care acționează de-a lungul liniilor care unesc atomii, adică se ține seama de forțele centrale.

Așa cum arată calcule concrete (vezi, de exemplu, [55], vol. I, cap. 15), modelul forțelor de valență se apropie, în general, mai mult de realitate decît modelul forțelor centrale; termenii nediagonali din cazul modelului forțelor de valență sînt considerabil mai mici decît cei din cazul modelului forțelor centrale. Cu alte cuvinte, modelul forțelor de valență constituie cea mai bună *aproximație de ordin zero*. De aceea la rezolvarea problemelor privitoare la vibrațiile moleculelor trebuie introduse, de regulă, drept coordonate variațiile lungimilor legăturilor și ale valorilor unghiurilor dintre legături. Un asemenea sistem de coordonate de vibrație este denumit *sistem de coordonate de valență-forță*. Un sistem de coordonate de vibrație în care se introduc numai variațiile distanțelor dintre atomi, atît legați, cît și nelegați prin forțe chimice (de valență), se obișnuiește să fie numit *sistem de coordonate al forțelor centrale*.

În cele ce urmează vom utiliza coordonatele de valență-forță. Trebuie avut în vedere că utilizarea acestui sistem de coordonate nu înseamnă cîtusi de puțin faptul că pentru modelul forțelor de valență\*\* se ia energia potențială de tip (21.40), fără luarea în considerare a interacțiunilor. La efectuarea calculului trebuie pornit de la expresia completă de tipul (21.36) a energiei potențiale (în cazul general de la expresia (21.38)).

\* Trecerea de la (21.36) la (21.41) se poate face exprimîndu-l pe  $\alpha$  prin  $q_1$ ,  $q_2$  și  $q_3$  și introducînd valoarea respectivă în (21.41). Avem (vezi fig. 21.7)  $p_{12}^2 = p_1^2 + p_2^2 - 2p_1 p_2 \cos \alpha$  și, diferențiînd această expresie, îl găsim foarte ușor  $\alpha$  dacă se ține seama de micimea coordonatelor de vibrație (vezi [55], vol. I, p. 536).

\*\* Uneori prin modelul forțelor de valență se înțelege un model în care se ține seama și de unele interacțiuni atunci cînd se introduc coordonatele de valență-forță.

Se înțelege că dacă se pornește de la expresia completă (21.41) se obține același rezultat final ca în cazul utilizării expresiei (21.36), însă calculele sînt mai complicate. În cazul coordonatelor de valență-forță, chiar în aproximație de ordin zero, se obține o separare a vibrațiilor în vibrații de valență și de deformare, separare discutată de noi în paragraful precedent.

În cazul utilizării coordonatelor de valență-forță este necesar să avem în vedere faptul că pentru caracterizarea completă a mișcării de vibrație moleculară nu este totdeauna suficient să se introducă variațiile lungimilor legăturilor și a mărimilor unghiurilor dintre legăturile care au un atom comun. Pentru numeroase molecule complicate este foarte important cazul cînd o parte din moleculă se poate roti față de o altă parte (vezi § 18.1, p. 602). În acest caz de rotație internă, pentru caracterizarea rotațiilor unei părți din moleculă față de alta

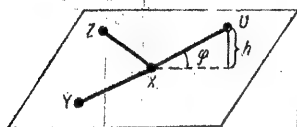


Fig. 21.8. - Legătura părăsește planul.

se introduc unghiurile de rotație reciprocă  $\chi_{\lambda\mu}$ , de valoarea cărora depinde energia potențială. Neglijînd interacțiunile dintre coordonatele  $\chi_{\lambda}$  între ele, cît și cele cu variațiile  $q_{\lambda}$  ale lungimilor legăturilor și variațiile  $\alpha_{\mu}$  ale unghiurilor dintre legături, ceea ce reprezintă o aproximare rațională, energia potențială suplimentară a moleculei care depinde de unghiurile  $\chi_{\lambda}$  se poate scrie sub forma

$$U' = \sum_{\lambda} U(\chi_{\lambda}), \quad (21.42)$$

unde  $U(\chi_{\lambda})$  este o funcție de forma celei reprezentate în figura 18.6 (p. 603). Vibrațiile de torsiune posibile în acest caz sînt analizate mai în amănunt în § 21.8. Tot acolo se discută și problema privind regroupările interne ale atomilor, posibile pentru unele molecule care în loc de o singură configurație de echilibru au două configurații de echilibru corespunzătoare unor așezări relative diferite ale nucleelor.

În cazul moleculelor plane care conțin cel puțin patru atomi, există vibrații însoțite de ieșirea legăturii considerate din planul moleculei. În acest caz se poate introduce unghiul  $\varphi$  care caracterizează ieșirea legăturii respective din plan (fig. 21.8). În cazul vibrațiilor neplane este uneori rațional să se introducă deplasările atomilor perpendiculare pe planul moleculei, deși în acest caz este necesar să se țină seama, într-o formă explicită, de condiția de egalitate cu zero a impulsului total și a momentului cinetic total al moleculei (vezi mai sus p. 735).

#### § 21.4. METODA GENERALĂ DE REZOLVARE A PROBLEMEI PRIVIND VIBRAȚIILE NORMALE ALE MOLECULELOR

Problema privind vibrațiile normale ale unei molecule poliatomice se rezolvă pe baza teoriei generale a micilor vibrații, cu luarea în considerare a particularităților specifice ale moleculelor [305], [55].

În teoria micilor vibrații se pornește de la expresiile pătratice pentru energia cinetică  $T$  și energia potențială  $U$ , care se pot scrie

sub forma

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \mu=1}^r M_{\lambda\mu} \dot{x}_{\lambda} \dot{x}_{\mu}, \quad U = \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \mu=1}^r k_{\lambda\mu} x_{\lambda} x_{\mu}, \quad (21.43)$$

unde  $T$  depinde numai de vitezele  $\dot{x}_{\lambda} = \frac{dx_{\lambda}}{dt}$ , iar  $U$  numai de coordonatele  $x_{\lambda}$ .

Scoțînd în evidență în expresiile  $T$  și  $U$  termenii care conțin pătratele  $\dot{x}_{\lambda}^2$  și  $x_{\lambda}^2$  (vezi (21.38)), obținem ( $M_{\lambda\mu} = M_{\mu\lambda}$ ,  $k_{\lambda\mu} = k_{\mu\lambda}$ )

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\lambda} M_{\lambda\lambda} \dot{x}_{\lambda}^2 + \sum_{\substack{\lambda\mu \\ (\mu > \lambda)}} M_{\lambda\mu} \dot{x}_{\lambda} \dot{x}_{\mu}, \quad U = \frac{1}{2} \sum_{\lambda} k_{\lambda\lambda} x_{\lambda}^2 + \sum_{\substack{\lambda\mu \\ (\mu > \lambda)}} k_{\lambda\mu} x_{\lambda} x_{\mu}. \quad (21.44)$$

Am văzut mai înainte că cea de-a doua sumă din membrul al doilea al formulei pentru energia potențială corespunde interacțiunii coordonatelor. Această interacțiune poate fi denumită *dinamică*, deoarece ea este determinată de forțele cvasielastice și se exprimă prin intermediul constantelor de forță. În mod analog se poate admite că cea de-a doua sumă din membrul al doilea al formulei pentru energia cinetică caracterizează și ea interacțiunea; această interacțiune trebuie denumită *cinematică*, deoarece ea nu depinde de forțele cvasielastice, ci de caracterul mișcării.

Dacă coeficienții nediagonali  $M_{\lambda\mu}$  și  $k_{\lambda\mu}$  ( $\mu \neq \lambda$ ) se anulează, adică lipsește atât interacțiunea cinematică, cît și cea dinamică, obținem

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\lambda} M_{\lambda\lambda} \dot{x}_{\lambda}^2, \quad U = \frac{1}{2} \sum_{\lambda} k_{\lambda\lambda} x_{\lambda}^2, \quad (21.45)$$

iar energia totală

$$H = T + U = \sum_{\lambda} \frac{1}{2} (M_{\lambda\lambda} \dot{x}_{\lambda}^2 + k_{\lambda\lambda} x_{\lambda}^2) = \sum_{\lambda} H_{\lambda} \quad (21.46)$$

este egală cu suma energiilor  $H_{\lambda}$  a oscilatorilor armonici care vibrează după legea

$$x_{\lambda} = x_{\lambda 0} \sin \omega_{\lambda} t = x_{\lambda 0} \sin 2\pi \nu_{\lambda} t \quad (21.47)$$

cu frecvențele

$$\omega_{\lambda} = 2\pi \nu_{\lambda} = \sqrt{\frac{k_{\lambda\lambda}}{M_{\lambda\lambda}}}. \quad (21.48)$$

În felul acesta, în lipsa interacțiunilor cinematică și dinamică, fiecare coordonată ar fi trebuit să varieze independent față de altele cu frecvența  $\omega_{\lambda}$ .

În cazul general cînd interacțiunile dintre coordonate nu sînt nule,  $T$  și  $U$  pot fi totdeauna aduși la forma analogă cu (21.45) dacă se trece de la coordonatele inițiale  $x_{\lambda}$  la combinațiile lor liniare:

$$\xi_i = \sum_{\lambda} C_{i\lambda} x_{\lambda}. \quad (21.49)$$

În aceste coordonate normale,  $T$  și  $U$  sînt de forma

$$T = \frac{1}{2} \sum_i M_i \dot{\xi}_i^2, \quad U = \frac{1}{2} \sum_i k_i \xi_i^2, \quad (21.50)$$

unde  $M_i$  și  $k_i$  sînt constante noi, care depind de vechile constante  $M_{\lambda\mu}$  și  $k_{\lambda\mu}$ , cum și de coeficienții  $C_{ik}$  ai transformării (20.49). Energia totală este

$$H = T + U = \sum_i \frac{1}{2} (M_i \dot{\xi}_i^2 + k_i \xi_i^2) = \sum_i H_i, \quad (21.51)$$

adică este din nou egală cu suma energiilor oscilatorilor armonici care vibrează după legea (vezi (21.23))

$$\xi_i = \xi_{i0} \sin \omega_i t = \xi_{i0} \sin 2\pi \nu_i t, \quad (21.52)$$

unde

$$\omega_i = 2\pi \nu_i = \sqrt{\frac{k_i}{M_i}} \quad (21.53)$$

sînt frecvențele vibrațiilor normale.

Coordonatele inițiale se exprimă prin intermediul coordonatelor normale cu ajutorul unor relații liniare, inverse față de (21.49)

$$x_\lambda = \sum_k d_{\lambda k} \xi_k. \quad (21.54)$$

Pentru o anumită a  $i$ -a vibrație normală ( $\xi_i \neq 0$ ,  $\xi_k = 0$  pentru  $k \neq i$ ) obținem (vezi (21.52))

$$x_\lambda^{(i)} = d_{\lambda i} \xi_i = d_{\lambda i} \xi_{i0} \sin 2\pi \nu_i t. \quad (21.55)$$

Comparînd această expresie cu (21.1), observăm că coeficienții  $d_{\lambda i} = \frac{x_{\lambda 0}^{(i)}}{\xi_{i0}}$  determină forma vibrației normale a  $i$ -a. Un exemplu de o astfel de legătură între coordonatele inițiale și cele normale a fost tratat la începutul § 21.3 (vezi (21.26)). În acest caz extrem de simplu de vibrație a două pendule legate, analog cazului vibrațiilor liniare ale moleculei  $\text{CO}_2$ ,  $d_{1s} = 1$ ,  $d_{2s} = 1$  și  $d_{1a} = 1$ ,  $d_{2a} = -1$ .

Menționăm că  $T$  și  $U$  deseori pot fi scrise sub formă întrucîtva diferită prin introducerea drept coordonate normale a lui  $\xi'_i = \sqrt{M_i} \xi_i$ . Ținînd seama de faptul că  $k_i = M_i \omega_i^2$ , în loc de (21.50) obținem

$$T = \frac{1}{2} \sum_i \dot{\xi}_i'^2, \quad U = \frac{1}{2} \sum_i \omega_i^2 \xi_i'^2. \quad (21.56)$$

În acest caz însă,  $\xi_i$  au o altă dimensiune decît  $x_\lambda$ . Putem introduce în  $T$  și  $U$  un factor constant  $M_0$  care să aibă dimensiunea unei mase. Atunci

$$T = \frac{1}{2} M_0 \sum_i \dot{\xi}_i''^2, \quad U = \frac{1}{2} M_0 \sum_i \omega_i^2 \xi_i''^2, \quad (21.57)$$

unde  $\xi_i'' = \frac{1}{\sqrt{M_0}} \xi_i' = \sqrt{\frac{M_i}{M_0}} \xi_i$  au dimensiunea unei lungimi, ceea ce este foarte comod.

În esență, problema micilor vibrații se reduce la aducerea lui  $T$  și  $U$  la forma (21.50) și se poate împărți în două etape. Prima constă în construirea ecuațiilor algebrice pentru determinarea frecvențelor și a formei vibrațiilor, iar cea de-a doua în rezolvarea ecuațiilor obținute. În a doua etapă, problema este pur matematică și gradul de complexitate al rezolvării ei depinde de gradul ecuațiilor algebrice obținute, care, pentru un sistem cu  $r$  grade de libertate, este în general  $r$ . La construirea ecuațiilor algebrice apar dificultăți specifice, care depind de caracterul sistemului considerat și care cresc o dată cu creșterea numărului gradelor de libertate; pentru rezolvarea problemei pot fi utilizate diverse metode concrete.

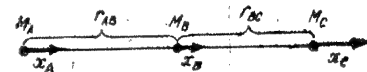


Fig. 21.9. — Moleculă liniară de tip ABC.

Energia potențială a moleculei poate fi reprezentată ca o funcție de coordonatele de vibrație naturale, care sînt coordonate relative, iar problema trebuie rezolvată tocmai în astfel de coordonate. Dacă energia cinetică este și ea exprimată explicit prin intermediul coordonatelor de vibrație naturale, ceea ce se poate face cu ușurință numai în cazurile cele mai simple, atunci la rezolvarea problemei se poate porni de la expresiile lui  $T$  și  $U$ , scrise sub formă explicită.

Să analizăm mai în amănunt rezolvarea cazului vibrațiilor de valență ale unei molecule triatomice liniare de tipul ABC, formată din trei atomi A, B și C cu mase diferite (fig. 21.9). Utilizînd acest exemplu, vom putea arăta în același timp prin ce metodă este cel mai rațional să se rezolve problema vibrațiilor unei molecule poliatomice în cazul general.

Energia potențială este de forma

$$U = \frac{1}{2} k_{11} q_1^2 + \frac{1}{2} k_{22} q_2^2 + k_{12} q_1 q_2, \quad (21.58)$$

unde

$$q_1 = x_B - x_A, \quad q_2 = x_C - x_B \quad (21.59)$$

sînt coordonate de vibrație naturale, exprimate prin deplasările  $x_A$ ,  $x_B$  și  $x_C$  ale atomilor de-a lungul axei moleculei și care reprezintă variațiile lungimilor legăturilor A—B și, respectiv, B—C. Ultimul termen din membrul al doilea al formulei (21.58) caracterizează interacțiunea dinamică dintre legăturile A—B și B—C.

Energia cinetică exprimată cu ajutorul derivatelor coordonatelor  $q_1$  și  $q_2$  este de forma

$$T = \frac{1}{2} M_{11} \dot{q}_1^2 + \frac{1}{2} M_{22} \dot{q}_2^2 + M_{12} \dot{q}_1 \dot{q}_2, \quad (21.60)$$

unde

$$M_{11} = \frac{M_A (M_B + M_C)}{M_A + M_B + M_C}, \quad M_{22} = \frac{(M_A + M_B) M_C}{M_A + M_B + M_C}, \quad M_{12} = \frac{M_A M_C}{M_A + M_B + M_C}. \quad (21.61)$$

Într-adevăr, energia cinetică a mișcării față de centrul de greutate, exprimată prin deplasarea atomilor față de pozițiile inițiale, este

$$T = \frac{1}{2} M_A \dot{x}_A^2 + \frac{1}{2} M_B \dot{x}_B^2 + \frac{1}{2} M_O \dot{x}_O^2, \quad (21.62)$$

cu condiția ca

$$M_A \dot{x}_A + M_B \dot{x}_B + M_O \dot{x}_O = 0. \quad (21.63)$$

În conformitate cu (21.59),  $\dot{q}_1 = \dot{x}_B - \dot{x}_A$  și  $\dot{q}_2 = \dot{x}_O - \dot{x}_B$ , de unde, ținând seama de (21.63), găsim

$$\begin{aligned} \dot{x}_A &= -\frac{(M_B + M_O)\dot{q}_1 + M_O\dot{q}_2}{M_A + M_B + M_O}, \quad \dot{x}_B = \frac{M_A\dot{q}_1 - M_O\dot{q}_2}{M_A + M_B + M_O}, \\ \dot{x}_O &= \frac{M_A\dot{q}_1 + (M_A + M_B)\dot{q}_2}{M_A + M_B + M_O}. \end{aligned} \quad (21.64)$$

Introducând (21.64) în (21.62) și efectuând unele calcule, găsim (21.61). Observăm că și în acest caz extrem de simplu exprimarea energiei cinetice în coordonate de vibrație naturale este legată de calcule destul de laborioase.

Ultimul termen din expresia energiei cinetice (21.60) caracterizează interacțiunea cinematică dintre legăturile A—B și B—C, care se realizează prin intermediul atomului B, ultimul participând la variația lungimii ambelor legături. O dată cu creșterea masei atomului B, coeficientul  $M_{12}$  tinde spre zero și interacțiunea dispare. Coeficienții  $M_{11}$  și  $M_{22}$  devin acum egali cu  $M_A$  și  $M_O$ , deoarece se deplasează numai atomii A și C, iar atomul B rămâne nemișcat.

Pentru un sistem cu o energie cinetică (21.60) și o energie potențială (21.58), ecuațiile de mișcare sînt de forma (pentru simetrie introducem  $M_{21} = M_{12}$  și  $k_{21} = k_{12}$ )

$$\begin{cases} M_{11}\ddot{q}_1 + M_{12}\ddot{q}_2 = -k_{11}q_1 - k_{12}q_2 \\ M_{21}\ddot{q}_1 + M_{22}\ddot{q}_2 = -k_{21}q_1 - k_{22}q_2 \end{cases} \quad (21.65)$$

Ele se obțin imediat din ecuațiile lui Lagrange (20.13). Avem

$$\left. \begin{aligned} \frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_1} &= M_{11}\ddot{q}_1 + M_{12}\ddot{q}_2 = -\frac{\partial U}{\partial q_1} = F_1 = -k_{11}q_1 - k_{12}q_2, \\ \frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_2} &= M_{21}\ddot{q}_1 + M_{22}\ddot{q}_2 = -\frac{\partial U}{\partial q_2} = F_2 = -k_{21}q_1 - k_{22}q_2, \end{aligned} \right\} \quad (21.66)$$

ceea ce dă sistemul (21.65) dacă din motive de simetrie introducem  $M_{21} = M_{12}$  și  $k_{21} = k_{12}$ .

Se poate dintr-o dată rezolva sistemul de ecuații diferențiale (21.65), ceea ce se și întîmplă de multe ori. Mai rațional însă este să-l rezolvăm mai întîi în raport cu accelerațiile  $\ddot{q}_1$  și  $\ddot{q}_2$ . Cu acest prilej apare net în evidență legătura dintre problema pentru două grade de libertate și problemele corespunzătoare pentru un singur grad de libertate, ce se obțin atunci

cînd nu există interacțiune ( $k_{12} = M_{12} = 0$ ), cînd  $M_{11}\ddot{q}_1 = -k_{11}q_1$ ,  $M_{22}\ddot{q}_2 = -k_{22}q_2$ , adică

$$\left. \begin{aligned} \ddot{q}_1 &= -\frac{k_{11}}{M_{11}}q_1 = -D_{11}q_1, \\ \ddot{q}_2 &= -\frac{k_{22}}{M_{22}}q_2 = -D_{22}q_2. \end{aligned} \right\} \quad (21.67)$$

De aici se determină frecvențele vibrațiilor în aproximația de ordin zero

$$\omega_1 = 2\pi \nu_1 = \sqrt{\frac{k_{11}}{M_{11}}} = \sqrt{D_{11}}, \quad \omega_2 = 2\pi \nu_2 = \sqrt{\frac{k_{22}}{M_{22}}} = \sqrt{D_{22}}, \quad (21.68)$$

unde s-au introdus notațiile (vezi (20.9))  $D_{11} = \frac{k_{11}}{M_{11}}$  și  $D_{22} = \frac{k_{22}}{M_{22}}$ .

Pentru rezolvarea sistemului (21.65) în raport cu  $\ddot{q}_1$  și  $\ddot{q}_2$ , ecuațiile trebuie înmulțite cu  $A_{11}$  și  $A_{12}$ , apoi adunate; imediat după aceea trebuie înmulțite cu  $A_{21}$  și  $A_{22}$ , iar apoi din nou adunate, alegînd  $A_{11}$ ,  $A_{12}$ ,  $A_{21}$ ,  $A_{22}$  în așa fel încît\*

$$\left. \begin{aligned} A_{11}M_{11} + A_{12}M_{21} &= 1, & A_{11}M_{12} + A_{12}M_{22} &= 0, \\ A_{21}M_{11} + A_{22}M_{21} &= 0, & A_{21}M_{12} + A_{22}M_{22} &= 1. \end{aligned} \right\} \quad (21.69)$$

În cele din urmă obținem

$$\left. \begin{aligned} (A_{11}M_{11} + A_{12}M_{21})\ddot{q}_1 + (A_{11}M_{12} + A_{12}M_{22})\ddot{q}_2 &= \ddot{q}_1 = \\ &= A_{11}(-k_{11}q_1 - k_{12}q_2) + A_{12}(-k_{21}q_1 - k_{22}q_2), \\ (A_{21}M_{11} + A_{22}M_{21})\ddot{q}_1 + (A_{21}M_{12} + A_{22}M_{22})\ddot{q}_2 &= \ddot{q}_2 = \\ &= A_{21}(-k_{11}q_1 - k_{12}q_2) + A_{22}(-k_{21}q_1 - k_{22}q_2), \end{aligned} \right\} \quad (21.70)$$

de unde

$$\left. \begin{aligned} \ddot{q}_1 &= -(A_{11}k_{11} + A_{12}k_{21})q_1 - (A_{11}k_{12} + A_{12}k_{22})q_2, \\ \ddot{q}_2 &= -(A_{21}k_{11} + A_{22}k_{21})q_1 - (A_{21}k_{12} + A_{22}k_{22})q_2. \end{aligned} \right\} \quad (21.71)$$

Sistemul (21.71) poate fi scris într-o formă analogă cu (21.67):

$$\left. \begin{aligned} \ddot{q}_1 &= -D_{11}q_1 - D_{12}q_2, \\ \ddot{q}_2 &= -D_{21}q_1 - D_{22}q_2. \end{aligned} \right\} \quad (21.72)$$

Coeficienții  $D_{12}$  și  $D_{21}$  caracterizează interacțiunea dintre legăturile A—B și B—C, ei depinzînd atît de constantele dinamice  $k$ , cît și de constantele cinematice  $A$ .

\* Aceasta se poate face deoarece avem patru ecuații pentru patru necunoscute. În același timp, dat fiind că  $M_{12} = M_{21}$ , se constată că și  $A_{21} = A_{12}$ , adică de fapt numărul coeficienților  $A$  distincți este trei.

Din această cauză, coeficienții  $D$  se numesc *coeficienții de interacțiune totală*. În mod corespunzător, coeficienții  $k$  se numesc *coeficienții de interacțiune dinamică*, iar coeficienții  $A$  *coeficienții de interacțiune cinematică*. Coeficienții cu doi indici egali — coeficienții diagonali — definesc în acest caz acțiunea coordonatei respective asupra ei însăși.

Să analizăm mai în amănunt toate cele trei tipuri de coeficienți și relațiile dintre ele.

Coeficienții dinamici  $k_{\lambda\mu}$  caracterizează, așa cum știm, proprietățile de forță ale moleculei, privită ca un ansamblu de atomi legați prin forțe cvasielastice.

Coeficienții cinematici  $A_{\lambda\mu}$ , ca și coeficienții  $M_{\lambda\mu}$  din expresia (21.60) a energiei cinetice, caracterizează proprietățile cinematice ale moleculei. În raport cu coeficienții  $M_{\lambda\mu}$ , ei sînt inversi și au dimensiunea  $1/M$ , unde  $M$  este masa. Pentru cazul considerat, calculul coeficienților  $A$ , în conformitate cu (21.69) și (21.61), dă

$$A_{11} = \frac{M_A + M_B}{M_A M_B}, \quad A_{22} = \frac{M_B + M_C}{M_B M_C}, \quad A_{12} = A_{21} = -\frac{1}{M_B}, \quad (21.73)$$

adică ei au o formă mai simplă decît coeficienții  $M_{11}$ ,  $M_{22}$  și  $M_{12} = M_{21}$ . Coeficienții  $A_{11}$  și  $A_{22}$  sînt egali cu mărimile inverse ale maselor reduse

$$M_1 = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}, \quad M_2 = \frac{M_B M_C}{M_B + M_C},$$

corespunzătoare legăturilor  $A-B$  și  $B-C$ , iar coeficientul  $A_{12}$  mării inverse a masei atomului  $B$ , comun pentru legăturile  $A-B$  și  $B-C$ . Acest fapt nu este întîmplător și rezultă din proprietățile generale ale coeficienților  $A$ , pe care le vom analiza în amănunt mai tîrziu. Se constată că coeficienții  $A$  pot fi calculați dinainte pentru diversele combinații posibile de legături și unghiuri care au atomi comuni (în lipsa atomilor comuni acești coeficienți sînt nuli) fără să se analizeze expresia explicită a energiei cinetice.

Dacă coeficienții de energie cinetică  $M_{\lambda\mu}$  se scriu sub formă de matrice simetrică ( $M_{12} = M_{21}$ )

$$\begin{vmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{vmatrix}, \quad (21.74)$$

relațiile (21.69) reprezintă un sistem de ecuații pentru determinarea matricei inverse

$$\begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{vmatrix}, \quad (21.75)$$

care satisface condiția

$$\begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}. \quad (21.76)$$

În felul acesta, ansamblul coeficienților cinematici formează o matrice inversă matricei coeficienților energiei cinetice. Simbolic avem  $AT = 1$ .

Coeficienții de interacțiune totală  $D_{\lambda\mu}$ , introduși în (21.72), se determină prin intermediul coeficienților  $A_{\lambda\mu}$  și  $k_{\mu\nu}$  în baza formulelor (vezi (21.71) și (21.72))

$$\left. \begin{aligned} D_{11} &= A_{11} k_{11} + A_{12} k_{21}, & D_{12} &= A_{11} k_{12} + A_{12} k_{22}, \\ D_{21} &= A_{21} k_{11} + A_{22} k_{21}, & D_{22} &= A_{21} k_{12} + A_{22} k_{22}, \end{aligned} \right\} \quad (21.77)$$

care pot fi scrise sub forma generală

$$D_{\lambda\mu} = \sum_{\nu} A_{\lambda\nu} k_{\nu\mu}. \quad (21.78)$$

Însumarea se face în raport cu al doilea indice al coeficientului  $A$  și în raport cu primul indice al coeficientului  $k$ .

Dacă coeficienții  $A_{\lambda\mu}$  și  $k_{\mu\nu}$  sînt cunoscuți, atunci, utilizînd formulele (21.78), pot fi găsiți cu ușurință coeficienții  $D_{\lambda\mu}$ .

Formula (21.78) exprimă legea de înmulțire a matricei coeficienților cinematici prin matricea coeficienților dinamici

$$\begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} k_{11} & k_{12} \\ k_{21} & k_{22} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} D_{11} & D_{12} \\ D_{21} & D_{22} \end{vmatrix}. \quad (21.79)$$

Aici, fiecare linie din prima matrice trebuie înmulțită cu fiecare coloană din matricea a doua. Înmulțirea primei linii cu prima coloană dă  $D_{11}$ , înmulțirea primei linii cu coloana a doua dă  $D_{12}$  ș.a.m.d. În formă simbolică putem scrie  $AU = D$ .

Este important de menționat că, spre deosebire de coeficienții  $A_{\lambda\mu}$  și  $k_{\mu\nu}$ , coeficienții  $D_{\lambda\mu}$  nu sînt simetrici,

$$D_{\lambda\nu} \neq D_{\nu\lambda}, \quad (21.80)$$

lucru ce se vede imediat din compararea lui  $D_{12}$  cu  $D_{21}$ .

Să trecem acum la rezolvarea sistemului de ecuații (21.72), ale cărui soluții le vom căuta sub forma unor vibrații armonice:

$$q_1 = q_{10} \sin \omega t, \quad q_2 = q_{20} \sin \omega t. \quad (21.81)$$

Introducînd (21.81) în (21.72), obținem sistemul de ecuații

$$\left. \begin{aligned} (D_{11} - \omega^2) q_{10} + D_{12} q_{20} &= 0, \\ D_{21} q_{10} + (D_{22} - \omega^2) q_{20} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (21.82)$$

În acest sistem, necunoscutele sînt: frecvența vibrațiilor  $\omega$  și amplitudinile vibrațiilor  $q_{10}$ ,  $q_{20}$ , care în conformitate cu (21.81), determină forma vibrațiilor. Sistemul (21.82) este liniar și omogen în raport cu necunoscutele  $q_{10}$  și  $q_{20}$ . Pentru ca să existe o soluție diferită de zero pentru un asemenea sistem, este necesar ca determinantul coeficienților sistemului să fie nul:

$$\begin{vmatrix} D_{11} - \omega^2 & D_{12} \\ D_{21} & D_{22} - \omega^2 \end{vmatrix} = 0, \quad (21.83)$$



sau, sub formă dezvoltată,

$$(D_{11} - \omega^2)(D_{22} - \omega^2) - D_{12}D_{21} = \omega^4 - (D_{11} + D_{22})\omega^2 + D_{11}D_{22} - D_{12}D_{21} = 0. \quad (21.84)$$

Ecuția pătratică (21.84) în raport cu  $\lambda = \omega^2$  admite două soluții:

$$\lambda^{(1)} = \omega^{(1)2} \text{ și } \lambda^{(2)} = \omega^{(2)2}, \quad (21.85)$$

care, în cazul de față extrem de simplu, pot fi scrise sub forma explicită

$$\omega^2 = \frac{D_{11} + D_{22}}{2} \pm \sqrt{\frac{(D_{11} + D_{22})^2}{4} - D_{11}D_{22} + D_{12}D_{21}} = \frac{D_{11} + D_{22}}{2} \pm \sqrt{\frac{(D_{11} - D_{22})^2}{4} + D_{12}D_{21}}. \quad (21.86)$$

În lipsa interacțiunii ( $D_{12} = D_{21} = 0$ )

$$\omega^{(1)2} = D_{11}, \quad \omega^{(2)2} = D_{22}, \quad (21.87)$$

fapt ce se obține evident din (21.83). Introducând soluțiile (21.85) în (21.82), obținem valorile amplitudinilor vibrațiilor

$$\left. \begin{aligned} \text{pentru } \omega = \omega^{(1)} \quad \frac{q_{10}^{(1)}}{q_{20}^{(1)}} &= \frac{D_{12}}{\omega^{(1)2} - D_{11}} = \frac{\omega^{(1)2} - D_{22}}{D_{21}}, \\ \text{pentru } \omega = \omega^{(2)} \quad \frac{q_{10}^{(2)}}{q_{20}^{(2)}} &= \frac{D_{12}}{\omega^{(2)2} - D_{11}} = \frac{\omega^{(2)2} - D_{22}}{D_{21}}, \end{aligned} \right\} \quad (21.88)$$

care determină forma ambelor vibrații. Prin aceasta problema este complet rezolvată.

Metoda descrisă de rezolvare a problemei privind vibrațiile de valență ale unei molecule liniare triatomice, bazată pe introducerea coeficienților de interacțiune totală  $D_{\lambda\mu}$ , poate fi extinsă și la cazul general al oscilațiilor mici efectuate de o moleculă oarecare cu  $r$  grade de libertate de vibrație. În coordonate naturale  $x_\lambda$ , ecuațiile diferențiale de mișcare se scriu sub forma

$$\ddot{x}_\lambda = - \sum_\nu D_{\lambda\nu} x_\nu \quad (\nu = 1, 2, \dots, r), \quad (21.89)$$

iar soluțiile lor sînt vibrații armonice de frecvență  $\omega$ ,

$$q_\lambda = q_{\lambda 0} \sin \omega t, \quad (21.90)$$

ceea ce conduce la un sistem de ecuații liniare omogene pentru amplitudinile vibrațiilor

$$\sum_\nu (D_{\lambda\nu} - \delta_{\lambda\nu} \omega^2) q_{\nu 0} = 0 \quad (\lambda, \nu = 1, 2, 3, \dots, r) \quad (21.91)$$

( $\delta_{\lambda\nu} = 1$  pentru  $\nu = \lambda$  și  $\delta_{\lambda\nu} = 0$  pentru  $\nu \neq \lambda$ ). Condiția de compatibilitate a acestui sistem rezidă în egalitatea cu zero a determinantului de rang  $r$  construit cu ajutorul coeficienților acestuia:

$$\begin{vmatrix} D_{11} - \omega^2 & D_{12} & \dots & D_{1r} \\ D_{21} & D_{22} - \omega^2 & \dots & D_{2r} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ D_{r1} & D_{r2} & \dots & D_{rr} - \omega^2 \end{vmatrix} = 0. \quad (21.92)$$

Determinantul (21.92) reprezintă o ecuație de gradul  $r$  în raport cu  $\omega^2$ , denumită ecuație seculară\*, ale cărei rădăcini dau cele  $r$  frecvențe ale vibrațiilor normale

$$\omega^{(1)}, \omega^{(2)}, \dots, \omega^{(r)}. \quad (21.93)$$

Introducerea frecvențelor  $\omega^{(i)}$  în sistemul de ecuații (21.91) permite găsirea valorilor corespunzătoare ale amplitudinilor

$$q_{10}^{(i)}, q_{20}^{(i)}, \dots, q_{r0}^{(i)}, \quad (21.94)$$

care determină forma vibrației normale date.

În felul acesta, cea de-a doua etapă de rezolvare a problemei mecanice privind vibrațiile normale ale moleculei constă în rezolvarea ecuației seculare de gradul  $r$  (21.92) în vederea găsirii frecvențelor vibrațiilor și în rezolvarea sistemului de  $r$  ecuații liniare omogene (21.91) în vederea găsirii formei vibrațiilor. Pentru rezolvarea primei etape a problemei — construirea ecuației seculare (21.92) — este necesar să se găsească coeficienții de interacțiune totală  $D_{\lambda\mu}$ , utilizînd formula

$$D_{\lambda\mu} = \sum_{\nu=1}^r A_{\lambda\nu} h_{\mu\nu} \quad (\mu = 1, 2, \dots, r). \quad (21.95)$$

Coeficienții cinematici  $A_{\lambda\mu}$ , care intervin în formula (21.95) se determină cu ajutorul formulelor generale discutate mai în amănunt în paragraful următor și pot fi găsiți în formă numerică pentru o moleculă cu mase atomice cunoscute și parametri cunoscuți (valorile distanțelor și unghiurilor) pentru configurația de echilibru.

Coeficienții dinamici  $h_{\mu\nu}$  — constantele de forță — care intervin în formula (21.95) pot fi, în principiu, găsiți pe bază de calcul conform mecanicii cuantice. Totuși, chiar pentru cele mai simple molecule, metoda mecanicii cuantice duce la calcule laborioase, și pentru determinarea constantelor de forță devine necesară utilizarea unor metode semiempirice, bazate pe valorile experimentale ale frecvențelor vibrațiilor.

Problema calculului numeric al vibrațiilor unei molecule oarecare poate fi rezolvată numai în cazul în care valorile constantelor de forță au fost găsite din date privind alte molecule cu structură similară.

\* Ecuații de tip similar se întîlesc în mecanica cerească cu ocazia rezolvării problemelor privind perturbările seculare ale mișcărilor planetelor.

Dacă valorile constantelor de forță nu se cunosc pentru molecula considerată, găsirea coeficienților de interacțiune totală se reduce la înmulțirea coeficienților cinematici dați sub forma numerică prin constantele de forță, tratate drept necunoscute ce urmează a fi determinate. Valorile trebuie astfel alese, încât ecuația seculară (21.92) să dea cu ocazia rezol-  
lor trebuie astfel alese, încât ecuația seculară (21.92) să dea cu ocazia rezol-  
vării ei frecvențe care să coincidă cu cele găsite experimental. Vom reveni  
mai târziu la problema determinării valorilor constantelor de forță (vezi  
cap. 23, p. 842).

## § 21.5. COEFICIENȚII DE INTERACȚIUNE CINEMATICĂ ȘI CONSTRUIREA ECUAȚIILOR SECULARE

Să analizăm mai în amănunt coeficienții de interacțiune cinematică  $A_{\lambda\mu}$  și construirea cu ajutorul lor a ecuațiilor seculare. Fiecare coeficient  $A_{\lambda\mu}$  determină influența reciprocă a coordonatelor  $x_\lambda$  și  $x_\mu$ , adică a diverselor legături și unghiuri, influență care, în cazul general, depinde atât de masele atomilor, cât și de așezarea reciprocă a legăturilor și unghiurilor în cauză\*. Coeficienții  $A_{\lambda\mu}$  prezintă două proprietăți fundamentale\*\*.

1. Valoarea unui coeficient  $A_{\lambda\mu}$  dat depinde numai de caracteristicile legăturilor și unghiurilor ale căror variații se determină cu ajutorul coordonatelor  $x_\lambda$  și  $x_\mu$ , însă nu depinde de caracteristicile tuturor celorlalte legături și unghiuri (a căror variație este dată de coordonatele  $x_\nu$ , unde  $\nu \neq \lambda$  și  $\mu$ ). Prin aceasta, coeficienții  $A_{\lambda\mu}$  diferă de coeficienții  $M_{\lambda\mu}$  din expresia energiei cinetice (vezi (21.43)) care nu se bucură de o asemenea proprietate de invarianță. În particular, în cazul discutat mai înainte, cel al vibrațiilor unei molecule triatomice liniare, coeficienții diagonali  $A_{11}$  și  $A_{22}$  corespund zători legăturilor A—B și B—C depind, în conformitate cu (21.73), numai de masele celor doi atomi care formează legătura ( $A_{11}$  de  $M_A$  și  $M_B$ ,  $A_{22}$  de  $M_B$  și  $M_C$ ), iar coeficienții  $M_{11}$  și  $M_{22}$ , în conformitate cu (21.61), de masele tuturor celor trei atomi ( $M_{11}$  depinde nu numai de  $M_A$  și  $M_B$ , ci și de  $M_C$ , iar  $M_{22}$  depinde nu numai de  $M_B$  și  $M_C$ , ci și de  $M_A$ ).

2. Sînt diferiți de zero numai coeficienții  $A_{\lambda\mu}$  care caracterizează interacțiunea cinematică dintre legături sau unghiuri care au cel puțin un atom comun și în expresiile acestor coeficienți intervin numai masele atomilor comuni. De exemplu, pentru molecula ABCD, reprezentată în figura 21.10, este diferit de zero coeficientul de interacțiune ( $q_{BA}$ ,  $\alpha_{AC}$ ) al legăturii B—A cu unghiul A—B—C, una dintre laturile căruia este legătura B—A și în a cărei expresie intervin masele atomilor comuni A și B; de asemenea diferit de zero este coeficientul de interacțiune ( $q_{CD}$ ,  $\alpha_{AO}$ ) al legăturii C—D cu unghiul A—B—C, care conține masa atomului comun C. Coeficientul de interacțiune ( $q_{BA}$ ,  $q_{CD}$ ) dintre legăturile B—A și C—D care

\* Pentru mai multă precizie vom vorbi despre legături, însă tot ceea ce urmează se referă și la distanțele dintre atomi nelegăți între ei prin forțe de valență (chimice).  
\*\* Vezi [55], vol. I, cap. 5 și 6.

nu au un atom comun, este nul. Valorile înseși ale coeficienților diferiți de zero nu depind de loc, în baza invarianței lor, de existența în moleculă a altor legături și unghiuri; de exemplu, existența sau lipsa legăturii C—D nu influențează asupra valorii coeficientului de interacțiune ( $q_{BA}$ ,  $\alpha_{AC}$ ).

Putem găsi forma explicită a coeficienților  $A_{\lambda\mu}$  pentru diversele combinații de legături și unghiuri. În cazul moleculelor neciclice se obțin

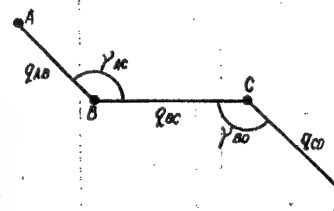


Fig. 21.10. — Moleculă de tip ABCD.

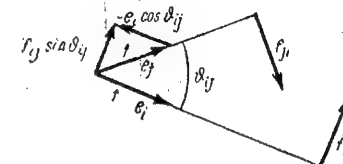


Fig. 21.11. — Introducerea vectorilor  $f$ .

11 combinații de legături și unghiuri (formate de legături vecine), pentru care coeficienții  $A_{\lambda\mu}$  sînt diferiți de zero. Formulele corespunzătoare pentru acești coeficienți sînt prezentate în tabela 21.1. În tabelă sînt date de asemenea grafice explicative pentru fiecare caz; atomii, comuni pentru legăturile și unghiurile în interacțiune, sînt marcați cu cercurile pline, ceilalți cu cercurile albe.

Formulele sînt scrise sub formă vectorială, iar în cazurile cele mai simple și sub formă dezvoltată. Cu acest prilej s-au utilizat următorii vectori care caracterizează configurația normală, vectori reprezentați în graficele explicative cu ajutorul unor săgeți:

- 1) vectorul-unitate  $e_i$ , orientat de-a lungul legăturii  $i$ ;
- 2) vectorul-unitate  $f_{ij}$ , perpendicular pe legătura  $i$ , situat în planul unghiului  $ij$  și orientat dinspre legătura  $i$  înspre legătura  $j$  (fig. 21.11);
- 3) vectorul

$$F_{ij} = \frac{f_{ij}}{\rho_{0i}} + \frac{f_{ji}}{\rho_{0j}}, \quad (21.96)$$



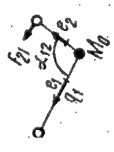


în care  $\rho_{0i}$  și  $\rho_{0j}$  sînt lungimile de echilibru ale legăturilor  $i$  și  $j$ . El este situat în planul unghiului  $ij$  și pentru  $\rho_{0i} = \rho_{0j}$  este orientat de-a lungul bisectoarei acestui unghi (vezi, de exemplu, graficul explicativ pentru interacțiunea unghiului cu el însuși).

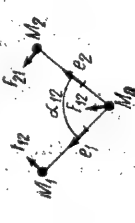
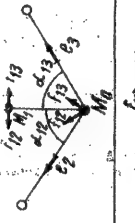
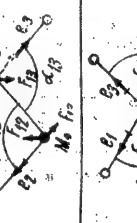
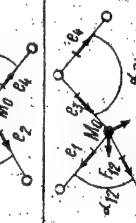
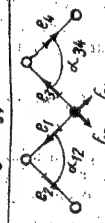

În formule intervin valorile  $M_i$  ale maselor atomilor; valorile de echilibru  $\rho_{0i}$  ale lungimilor legăturilor și produsele vectorilor  $e_i$ ,  $f_{ij}$  și  $F_{ij}$ , care pot fi exprimate prin valorile de echilibru  $\vartheta_{ij}$  ale unghiurilor dintre legături și prin valorile de echilibru ale lungimilor legăturilor.

Vectorul  $f_{ij}$  se exprimă prin vectorii-unitate  $e_i$  și  $e_j$  cu ajutorul formulei

$$f_{ij} = \frac{1}{\sin \vartheta_{ij}} (e_j - e_i \cos \vartheta_{ij}). \quad (21.97)$$

Tabela 21.1  
Coeficienți de interacțiune cinematică

Tipul de interacțiune	Nr. crt.	Coordonatele care interacționează	Schiță explicativă	Valoarea coeficientului de interacțiune
Interacțiunea legăturii cu ea însăși	1	$(q, q)$		$\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}$
Interacțiunea a două legături	2	$(q_1, q_2)$		$\frac{1}{M_0} \cdot e_1 e_2 = \frac{1}{M_0} \cos \varphi_{12}$
Interacțiunea legăturii cu unghiul format de legătura respectivă	3	$(q_1, \alpha_{12})$		$-\frac{1}{M_0 \rho_2} \cdot e_1 f_{21} = -\frac{1}{M_0 \rho_2} \sin \varphi_{12}$
Interacțiunea legăturii cu unghiul ce are un atom comun cu legătura	4	$(q_1, \alpha_{23})$		$-\frac{1}{M_0} \cdot e_1 F_{23}$
	5	$(q_1, \alpha_{23})$		$\frac{1}{M_0 \rho_2} \cdot e_1 f_{23}$

Interacțiunea unghiului cu el însuși	6	$(\alpha_{12}, \alpha_{12})$		$\frac{1}{M_0} \cdot F_{12} + \frac{1}{M_1 \rho_1^2} \cdot f_{12}^2 + \frac{1}{M_2 \rho_2^2} \cdot f_{21}^2 =$ $= \frac{1}{M_0} \left( \frac{1}{\rho_1^2} + \frac{1}{\rho_2^2} - \frac{2}{\rho_1 \rho_2} \cos \varphi_{12} \right) +$ $+ \frac{1}{M_1 \rho_1^2} + \frac{1}{M_2 \rho_2^2}$
	7	$(\alpha_{12}, \alpha_{13})$		$\frac{1}{M_0} \cdot F_{12} F_{13} + \frac{1}{M_1 \rho_1^2} \cdot f_{12} f_{13}$
Interacțiunea unghiurilor care au doi atomi comuni	8	$(\alpha_{12}, \alpha_{13})$		$-\frac{1}{M_2 \rho_1} \cdot F_{12} f_{13} - \frac{1}{M_3 \rho_1} \cdot F_{13} f_{12}$
	9	$(\alpha_{12}, \alpha_{34})$		$\frac{1}{M_0} \cdot F_{12} F_{34}$
Interacțiunea unghiurilor care au un singur atom comun	10	$(\alpha_{12}, \alpha_{34})$		$-\frac{1}{M_0 \rho_2} \cdot F_{12} f_{34}$
	11	$(\alpha_{12}, \alpha_{34})$		$-\frac{1}{M_0 \rho_1 \rho_3} \cdot f_{12} f_{34}$

Notații:  $e_1, f_{12}$  — vector unitar după direcția legăturii 1;  $f_{12}$  — vector unitar în planul  $(\Delta_{12})$ , perpendicular pe legătura 1;  $F_{12} = \frac{1}{\rho_1} \cdot f_{12} + \frac{1}{\rho_2} \cdot f_{21}$ ;  $M$  — masele atomilor;  $\rho_1, \rho_2$  — lungimea legăturii;  $\varphi_{12}$  — unghiul dintre legăturile 1 și 2.

Într-adevăr, adăugând la vectorul  $\mathbf{e}_j$  vectorul  $-\mathbf{e}_i \cos \vartheta_{ij}$  (fig. 21.11), obținem un vector de lungime  $\sin \vartheta_{ij}$ , perpendicular pe  $\mathbf{e}_i$  și situat în planul unghiului  $\vartheta_{ij}$ , adică

$$\mathbf{i}_{ij} \sin \vartheta_{ij} = \mathbf{e}_j - \mathbf{e}_i \cos \vartheta_{ij}, \quad (21.98)$$

de unde și rezultă (21.97).

Utilizând formulele (21.97) și (21.96), putem ușor calcula toate produsele în care intervin vectorii  $\mathbf{i}_{ij}$  și  $\mathbf{F}_{ij}$  ținând seama de unghiurile dintre vectorii  $\mathbf{e}_i$ , adică dintre direcțiile legăturilor corespunzătoare configurației de echilibru a moleculei.

Tabela 21.1 permite să se găsească fără dificultăți valorile coeficienților  $A_{\lambda\mu}$  pentru cazurile concrete. Astfel, pentru o moleculă triatomică liniară, valorile coeficienților  $A_{11}$  și  $A_{22}$  (vezi (21.73)) pentru interacțiunile  $(q_1, q_1)$  și  $(q_2, q_2)$  se găsesc imediat din tabelă, iar valoarea coeficientului  $A_{12}$  pentru interacțiunea  $(q_1, q_2)$  se obține dacă se ia  $\cos \vartheta_{12} = -1$  (în acest caz  $\mathbf{e}_1$  și  $\mathbf{e}_2$  au direcții arbitrare).

Deducerea expresiilor pentru coeficienții de acțiune cinematică este bazată pe construirea directă a ecuațiilor de mișcare care leagă accelerațiile  $\ddot{x}_\lambda$  de forțele generalizate  $F_\lambda = -\frac{\partial U}{\partial x_\lambda}$  în coordonate de vibrație naturale.

În cazul moleculei triatomice liniare, coeficienții se determină după această metodă în felul următor. Ecuațiile de mișcare a atomilor A, B și C (vezi fig. 21.9, p. 743) sînt de forma

$$M_A \ddot{x}_A = F_A = -\frac{\partial U}{\partial x_A}, \quad M_B \ddot{x}_B = F_B = -\frac{\partial U}{\partial x_B}, \quad M_C \ddot{x}_C = F_C = -\frac{\partial U}{\partial x_C}. \quad (21.99)$$

Energia potențială este o funcție de coordonate  $q_1 = x_B - x_A$  și  $q_2 = x_C - x_B$  (vezi (21.58) și (21.59)), adică  $U(q_1, q_2) = U(x_B - x_A, x_C - x_B)$ ; în cele ce urmează nu este necesară scrierea formei explicite (21.58).

Trătind  $U$  ca o funcție compusă, avem

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial x_A} &= -\frac{\partial U}{\partial q_1} \frac{\partial q_1}{\partial x_A} = -\frac{\partial U}{\partial q_1}, \\ \frac{\partial U}{\partial x_B} &= -\frac{\partial U}{\partial q_1} \frac{\partial q_1}{\partial x_B} - \frac{\partial U}{\partial q_2} \frac{\partial q_2}{\partial x_B} = -\frac{\partial U}{\partial q_1} + \frac{\partial U}{\partial q_2}, \\ \frac{\partial U}{\partial x_C} &= -\frac{\partial U}{\partial q_2} \frac{\partial q_2}{\partial x_C} = -\frac{\partial U}{\partial q_2}, \end{aligned} \right\} \quad (21.100)$$

ceea ce dă sistemul de ecuații

$$M_A \ddot{x}_A = \frac{\partial U}{\partial q_1}, \quad M_B \ddot{x}_B = -\frac{\partial U}{\partial q_1} + \frac{\partial U}{\partial q_2}, \quad M_C \ddot{x}_C = -\frac{\partial U}{\partial q_2}. \quad (21.101)$$

Împărțind aceste ecuații prin  $M_A$ ,  $M_B$  și respectiv,  $M_C$ , și scăzînd prima ecuație din cea de-a doua și cea de-a doua din cea de-a treia, obținem

$$\left. \begin{aligned} \ddot{y}_1 &= \ddot{x}_B - \ddot{x}_A = -\left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right) \frac{\partial U}{\partial q_1} + \frac{1}{M_B} \frac{\partial U}{\partial q_2}, \\ \ddot{y}_2 &= \ddot{x}_C - \ddot{x}_B = \left(\frac{1}{M_B} \frac{\partial U}{\partial q_1} - \left(\frac{1}{M_B} + \frac{1}{M_C}\right) \frac{\partial U}{\partial q_2}\right) \end{aligned} \right\} \quad (21.102)$$

Coeficienții care leagă accelerația  $\ddot{y}_\lambda$  de forța generalizată  $-\frac{\partial U}{\partial q_\mu}$  sînt tocmai coeficienții căutați

$$A_{\lambda\mu} \left( \text{vezi (21.70), în care, conform cu (21.58), } -k_{11}q_1 - k_{12}q_2 = -\frac{\partial U}{\partial q_1} \text{ și } -k_{21}q_1 - k_{22}q_2 = -\frac{\partial U}{\partial q_2} \right) \text{ și obținem}$$

$$A_{11} = \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} = \frac{M_A + M_B}{M_A M_B}, \quad A_{22} = \frac{1}{M_B} + \frac{1}{M_C} = \frac{M_B + M_C}{M_B M_C}, \quad A_{12} = A_{21} = -\frac{1}{M_B},$$

adică ajungem din nou la expresiile (21.73), însă pe o cale incomparabil mai simplă.

Din deducerea de mai sus se vede că coeficientul nedijagonal  $A_{12} = A_{21}$  nu este nul, deoarece de  $x_B$  depinde atât  $q_1$ , cât și  $q_2$  din argumentul funcției  $U(q_1, q_2)$ ; interacțiunea se realizează prin intermediul atomului B, care participă simultan la variațiile ambelor legături A-B și B-C.

În cazul unei molecule poliatomice oarecare, coeficienții  $A_{\lambda\mu}$  se determină cel mai simplu prin metoda vectorială, dacă pentru cazul micilor oscilații scriem coordonatele normale sub forma

$$x_\lambda = \sum_i E_{\lambda i} r_i, \quad (21.103)$$

unde  $r_i$  reprezintă deplasarea din poziția de echilibru a celui de al  $i$ -lea atom, iar  $E_{\lambda i}$  niște vectori care pot fi determinați dacă se cunoaște configurația de echilibru.

În particular, variația lungimii legăturii dintre doi atomi A și B este

$$q_\lambda = \mathbf{e}_\lambda (\mathbf{r}_B - \mathbf{r}_A) = \mathbf{e}_{AB} (\mathbf{r}_B - \mathbf{r}_A) \quad (21.104)$$

(vezi fig. 21.12; ca urmare a micimii unghiului de rotire a legăturii, proiecția micii deplasări  $\mathbf{r}_B - \mathbf{r}_A$  se consideră egală cu mărimea deplasării însăși), iar variația  $\alpha_\mu$  a unghiului B-A-C dintre două legături A-B și A-C este

$$\alpha_\mu = \frac{(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_B) \cdot \mathbf{f}_{BC}}{\rho_{AB}} + \frac{(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_C) \cdot \mathbf{f}_{CB}}{\rho_{AC}} \quad (21.105)$$

(vezi fig. 21.13;  $\alpha_\mu = -\varphi_B - \varphi_C$ , unde micile unghiuri  $\varphi_B$  și  $\varphi_C$  sînt egale cu raportul dintre  $(\mathbf{r}_B - \mathbf{r}_A) \cdot \mathbf{f}_{BC}$  și  $\rho_{AB}$  și respectiv  $(\mathbf{r}_C - \mathbf{r}_A) \cdot \mathbf{f}_{CB}$  și  $\rho_{AC}$ , iar  $\mathbf{f}_{BC}$  și  $\mathbf{f}_{CB}$  sînt niște vectori determinați mai sus, vezi p. 751;  $\rho_{AB}$  și  $\rho_{AC}$  sînt lungimile de echilibru ale legăturilor).

Ecuațiile de mișcare, scrise sub formă vectorială, se prezintă astfel

$$M_i \ddot{\mathbf{r}}_i = -\nabla_i U(x_1, x_2, \dots, x_r) = -\nabla_i U(\mathbf{x}), \quad (21.106)$$

unde  $U$  este o funcție de coordonate naturale. Ținînd seama de (21.103), gradientul energiei potențiale în raport cu  $r_i$  este

$$\nabla_i U(\mathbf{x}) = \sum_\mu \frac{\partial U}{\partial x_\mu} \nabla_i x_\mu = \sum_\mu \frac{\partial U}{\partial x_\mu} E_{\mu i}. \quad (21.107)$$

În conformitate cu (21.106) și (21.107),

$$\ddot{\mathbf{r}}_i = -\frac{1}{M_i} \sum_\mu \frac{\partial U}{\partial x_\mu} E_{\mu i}. \quad (21.108)$$

\* După cum se știe,  $\nabla U(\varphi) = \frac{\partial U}{\partial \varphi} \nabla \varphi$ , iar  $\nabla(A_0, \mathbf{r})$ , unde  $A_0$  este un vector constant, egal pur și simplu cu  $A_0$ .

Trecînd și în membrul întîi al ecuației la coordonate relative, obținem

$$\ddot{x}_\lambda = \sum_i E_{\lambda i} \ddot{x}_i = - \sum_{i\mu} \frac{E_{\lambda i} E_{i\mu}}{M_i} \frac{\partial U}{\partial x_\mu} = - \sum_\mu A_{\lambda\mu} \frac{\partial U}{\partial x_\mu} = \sum_{\mu\nu} A_{\lambda\mu} h_{\mu\nu} x_\nu, \quad (21.109)$$

unde

$$A_{\lambda\mu} = \sum_i \frac{E_{\lambda i} E_{i\mu}}{M_i}. \quad (21.110)$$

Însumarea din (21.110) se face în raport cu toți atomii pentru care  $E_{\lambda i}$  și  $E_{i\mu}$  sînt simultan diferiți de zero, adică în raport cu atomii comuni pentru coordonatele  $x_\lambda$  și  $x_\mu$ . Formula (21.110)

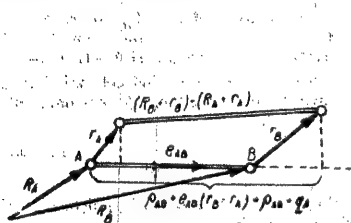


Fig. 21.12. — Modificarea lungimii legăturii.

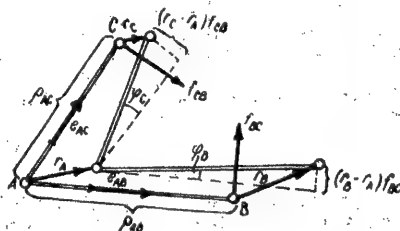


Fig. 21.13. — Modificarea unghiului dintre două legături.

reprezintă expresia generală a coeficienților de interacțiune cinematică, care permite găsirea foarte simplă a valorii lor dacă se cunosc  $E_{\lambda i}$  și  $E_{i\mu}$ . De exemplu, pentru interacțiunea legăturii cu ea însăși, în conformitate cu (21.104),  $E_{\lambda A} = -e_{AB}$  și  $E_{\lambda B} = e_{AB}$  și

$$A_{\lambda\lambda} = \frac{E_{\lambda A}^2}{M_A} + \frac{E_{\lambda B}^2}{M_B} = \frac{e_{AB}^2}{M_A} + \frac{e_{AB}^2}{M_B} = \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}; \quad (21.111)$$

pentru interacțiunea legăturii A—B cu unghiul B—A—C (atomii comuni A și B), în conformitate cu (21.105),  $E_{\mu A} = \frac{f_{BC}}{\rho_{AB}} + \frac{f_{CB}}{\rho_{AC}}$ ,  $E_{\mu B} = -\frac{f_{BC}}{\rho_{AB}}$ , și, cum  $e_{AB} f_{BC} = 0$  (vezi fig. 21.11 și 21.13), avem

$$A_{\lambda\mu} = \frac{E_{\lambda A} E_{\mu A}}{M_A} + \frac{E_{\lambda B} E_{\mu B}}{M_B} = \frac{e_{AB} f_{CB}}{M_A \rho_{AC}}, \quad (21.112)$$

ceea ce dă expresia din tabela, 21.1 dacă notăm

$$e_{AB} = e_1, f_{CB} = f_{21}, M_A = M_0 \text{ și } \rho_{AC} = \rho_2.$$

După găsirea expresiilor de tipul (21.103) pentru variațiile  $\chi$  ale unghiurilor dintre legături care nu au atomi comuni și pentru variațiile unghiurilor  $\phi$  care descriu ieșirea legăturilor din anumite plane (vezi fig. 21.8, p. 740) în afara coeficienților de interacțiune dintre legături și unghiuri corespunzătoare legăturilor vecine, putem calcula coeficienții de interacțiune și pentru coordonatele  $\chi$  și  $\phi$ .

La construirea ecuațiilor seculare, coeficienții de interacțiune cinematică se scriu de obicei sub formă de tabelă. Tot astfel se procedează și cu coeficienții de interacțiune dinamică — constantele de forță (tabela

constantelor de forță se scrie fie sub formă numerică dacă valorile lor se cunosc, fie sub formă literară dacă valorile urmează a fi determinate). Cu ajutorul formulelor (21.95) se determină coeficienții de interacțiune totală; dacă aceștia se așază sub formă de tabelă, atunci pentru obținerea ecuației seculare este suficient să adăugăm termenilor diagonali  $-\omega^2$  și să egalăm cu zero determinantul respectiv.

Drept exemplu putem analiza cazul unei molecule triatomice nelineare XYZ (fig. 21.7, p. 737), a cărei configurație de echilibru se caracterizează prin lungimile de echilibru ale legăturilor  $\rho_{10} = \rho_{XY}$ ,  $\rho_{20} = \rho_{XZ}$  și prin unghiul de echilibru  $\phi_0$ .

Cu ocazia introducerii coordonatelor naturale  $q_1$ ,  $q_2$  și  $\alpha$ , tabela coeficienților cinematici  $A_{\lambda\mu}$  (în conformitate cu tabela 21.1) este de forma

$$\alpha \begin{vmatrix} q_1 & q_2 & \alpha \\ q_1 & \frac{1}{M_X} + \frac{1}{M_Y} & -\frac{1}{M_X} & -\frac{1}{M_X \rho_1} \cos \phi_0 \\ q_2 & -\frac{1}{M_X} & \frac{1}{M_X} + \frac{1}{M_Z} & -\frac{1}{M_X \rho_2} \cos \phi_0 \\ \alpha & -\frac{1}{M_X \rho_1} \cos \phi_0 & -\frac{1}{M_X \rho_2} \cos \phi_0 & \frac{1}{M_X} \left( \frac{1}{\rho_1^2} + \frac{1}{\rho_2^2} - \frac{2}{\rho_1 \rho_2} \cos \phi_0 \right) + \frac{1}{M_Y \rho_1^2} + \frac{1}{M_Z \rho_2^2} \end{vmatrix} \quad (21.113)$$

În conformitate cu (21.35), tabela coeficienților dinamici este

$$\begin{vmatrix} q_1 & q_2 & \alpha \\ q_1 & k_{q_1} & h & A_1 \\ q_2 & h & k_{q_2} & A_2 \\ \alpha & A_1 & A_2 & k_\alpha \end{vmatrix} \quad (21.114)$$

Înmulțind coeficienții cinematici și cei dinamici între ei în conformitate cu (21.95)\*, găsim coeficienții de interacțiune totală și ecuația seculară corespunzătoare

$$\begin{vmatrix} A_{11}k_{q_1} + A_{12}h + A_{13}A_1 - \omega^2 & A_{11}h + A_{12}k_{q_2} + A_{13}A_2 & A_{11}A_1 + A_{12}A_2 + A_{13}k_\alpha \\ A_{21}k_{q_1} + A_{22}h + A_{23}A_1 & A_{21}h + A_{22}k_{q_2} + A_{23}A_2 - \omega^2 & A_{21}A_1 + A_{22}A_2 + A_{23}k_\alpha \\ A_{31}k_{q_1} + A_{32}h + A_{33}A_1 & A_{31}h + A_{32}k_{q_2} + A_{33}A_2 & A_{31}A_1 + A_{32}A_2 + A_{33}k_\alpha - \omega^2 \end{vmatrix} = 0, \quad (21.115)$$

în care valorile numerice ale coeficienților dinamici (21.113) sînt notate cu  $A_{11}$ ,  $A_{22}$ ,  $A_{33}$ ,  $A_{12} = A_{21}$ ,  $A_{13} = A_{31}$  și  $A_{23} = A_{32}$ .

\* Fiecare rînd al matricei (21.113) se înmulțește cu fiecare coloană a matricei (21.117) (vezi (21.78)).

### § 21.6. PROPRIETĂȚILE ECUAȚIEI SECULARE ȘI METODELE EI DE REZOLVARE

Să analizăm unele proprietăți ale ecuației seculare. Ecuația seculară, scrisă sub forma (21.92), se bucură de proprietatea importantă că, dacă toate elementele nediagonale  $D_{\lambda\nu}$  ( $\nu \neq \lambda$ ) sînt nule, atunci frecvențele vibrațiilor au valorile

$$\omega_0^{(1)*} = D_{11}, \quad \omega_0^{(2)*} = D_{22}, \dots, \quad \omega_0^{(r)*} = D_{rr}. \quad (21.116)$$

Obținem astfel o anumită aproximație pentru frecvențele vibrațiilor, aproximația de ordin zero\*.

Dacă elementele nediagonale sînt mici în valoare absolută față de diferența valorilor elementelor diagonale

$$|D_{\lambda\nu}| \ll |D_{\lambda\lambda} - D_{\nu\nu}|, \quad (21.117)$$

atunci aproximația de ordin zero dă rezultate bune și aceste rezultate mai pot fi îmbunătățite.

Pentru simplitate vom considera cazul ecuației seculare de gradul doi pentru care a fost obținută soluția riguroasă (21.86). Vom considera că  $D_{11} - D_{22} > 0$ , adică  $\omega_0^{(1)*} > \omega_0^{(2)*}$ .

Soluția (21.86) poate fi scrisă sub forma

$$\omega^2 = \frac{D_{11} + D_{22}}{2} \pm \frac{D_{11} - D_{22}}{2} \sqrt{1 + \frac{4 D_{12} D_{21}}{(D_{11} - D_{22})^2}}. \quad (21.118)$$

Dacă condiția (21.117) este satisfăcută, cel de-al doilea termen de sub radical este mic față de unitate și cu o bună aproximație avem

$$\left( \sqrt{1 + \alpha} \approx 1 + \frac{\alpha}{2} \right) \quad \omega^2 = \frac{D_{11} + D_{22}}{2} \pm \left[ \frac{D_{11} - D_{22}}{2} + \frac{D_{12} D_{21}}{D_{11} - D_{22}} \right], \quad (21.119)$$

ceea ce dă soluțiile

$$\omega^{(1)*} = D_{11} + \frac{D_{12} D_{21}}{D_{11} - D_{22}} = \omega_0^{(1)*} + \frac{D_{12} D_{21}}{D_{11} - D_{22}}$$

și

$$\omega^{(2)*} = D_{22} - \frac{D_{12} D_{21}}{D_{11} - D_{22}} = \omega_0^{(2)*} - \frac{D_{12} D_{21}}{D_{11} - D_{22}}. \quad (21.120)$$

\* Dacă se pornește de la ecuațiile de mișcare de tip (21.65) și de la început se caută soluția sistemului sub forma (21.81), atunci se obține un determinant care conține pe  $\omega^2$  și în elemente nediagonale, și o asemenea aproximație de zero nu apare naturală, ca în cazul determinantului (21.92).

Dacă  $D_{12}$  și  $D_{21}$  sînt de ordinul  $\lambda$  în comparație cu  $D_{11}$ ,  $D_{22}$  și  $D_{11} - D_{22}$ , atunci termenul  $\frac{D_{12} - D_{21}}{D_{11} - D_{22}}$  are, evident, ordinul de mărime  $\lambda^2$  în comparație cu ei și de aceea dă o corecție „în a doua aproximație” (o corecție de ordinul unu ar fi prezentat-o termenii de ordin  $\lambda$ ).

Pentru  $D_{12} D_{21} > 0$  (ceea ce în general, deși nu totdeauna, are loc \*) frecvența mai mare  $\omega_0^{(1)}$ , ca urmare a interacțiunii, crește și mai mult, iar frecvența mai mică  $\omega_0^{(2)}$  scade; diferența dintre aceste frecvențe se mărește. Are loc, dacă am putea spune așa, o „repulsie” a frecvențelor. Dimpotrivă, pentru  $D_{12} D_{21} < 0$ , diferența frecvențelor scade, ele „atrăgîndu-se”. Acest rezultat calitativ rămîne valabil și atunci cînd interacțiunea nu este mică, adică condiția (21.117) nu este satisfăcută.

Se poate arăta că și în cazul general, dacă condițiile (21.117) sînt satisfăcute, sînt valabile formule analoge cu (21.120), iar valorile aproximative ale frecvențelor sînt

$$\omega^{(\lambda)*} = D_{\lambda\lambda} + \sum_{\nu \neq \lambda} \frac{D_{\lambda\nu} D_{\nu\lambda}}{D_{\lambda\lambda} - D_{\nu\nu}}. \quad (21.121)$$

În cazul în care una dintre frecvențe diferă mult de toate celelalte, formula (21.121) este valabilă și pentru ea, chiar dacă pentru alte perechi de frecvențe relația (21.117) nu este satisfăcută. Pentru o asemenea frecvență, forma vibrațiilor se caracterizează prin aceea că \*\*

$$x_{\lambda 0} \gg x_{\nu 0} \quad (\nu \neq \lambda), \quad (21.122)$$

adică în primul rînd variază numai coordonata  $x_\lambda$ .

Un asemenea caz poate avea loc atunci cînd în moleculă există o singură legătură care conține un atom de hidrogen, fapt care conduce la o valoare mare a lui  $D_{\lambda\lambda}$  ( $D_{\lambda\lambda} = \frac{h_{\lambda\lambda}}{M_H}$ ).

Asupra frecvenței vibrațiilor unei asemenea legături influențează în mică măsură interacțiunile cu alte legături și unghiuri, iar vibrația însăși se concentrează în cea mai mare parte asupra acestei legături.

În cazul cînd coeficienții de interacțiune totală ai unei grupe de coordonate cu altă grupă de coordonate sînt mici, vibrațiile grupelor respective oarecum se separă. În particular, în cazul existenței unei serii de legături C—H din moleculele de hidrocarburi, vibrațiile acestor legături pot fi aproximativ separate de celelalte vibrații.

Dacă diferențele  $D_{\lambda\lambda} - D_{\nu\nu}$  nu satisfac condiția (21.117) chiar dacă valorile lor absolute nu sînt prea mari, rolul interacțiunilor devine destul de important și frecvențele reale ale vibrațiilor diferă mult de frecvențele vibrațiilor calculate în aproximația de ordin zero.

\* Așa cum s-a menționat mai sus (vezi p. 747),  $D_{12} \neq D_{21}$ .

\*\* În cazul  $r = 2$ , aceasta se vede din formula (21.88); un rezultat analog se obține și în cazul general.



Destul de important este cazul cînd în aproximația de ordin zero frecvențele coincid, adică  $D_{\lambda\lambda} = D_{\nu\nu}$ , ceea ce se întîmplă cînd în molecule există legături și unghiuri identice. Acest caz poate fi de asemenea tratat, utilizînd exemplul ecuației seculare de gradul doi. Să presupunem că  $D_{11} = D_{22} = D$  și  $D_{12} = D_{21}$  \*. Soluția (21.86) capătă forma foarte simplă

$$\omega^2 = D_0 \pm D_{12}, \quad (21.123)$$

adică în locul unei singure frecvențe din aproximația de ordin zero se obțin două: una mai mare, alta mai mică; are loc o despicare a frecvențelor. Drept exemplu pot servi vibrațiile de valență ale moleculei  $\text{CO}_2$ , analoge vibrațiilor a două pendule identice legate (vezi (21.10);  $\beta = D_0$ ,  $\gamma = -D_{12}$ ).

Un rezultat analog se obține și în cazul coincidenței celor  $n$  coeficienți  $D_{\lambda\lambda}$  ( $n \geq 3$ ). În locul celor  $n$  frecvențe egale din aproximația de ordin zero se obțin  $n$  frecvențe diferite între ele; de observat că ordinul de mărime al despiciării este determinat de ordinul de mărime al coeficienților de interacțiune  $D_{\lambda\nu}$  dintre coordonatele identice.

Pentru aflarea frecvențelor de vibrație reale care diferă, de regulă, mult de frecvențele aproximației de ordin zero, este nevoie să se rezolve ecuații seculare de grade superioare. Pentru rezolvarea numerică a unor asemenea ecuații au fost elaborate metode speciale și actualmente se utilizează cu succes mașinile electronice de calcul, care permit găsirea rapidă a rădăcinilor ecuațiilor seculare de grade foarte înalte, pînă la ordinul cîtorva zeci. Concomitent pot fi obținute și soluțiile sistemului de ecuații (21.91) pentru determinarea rapoartelor dintre amplitudinile vibrațiilor, adică pentru determinarea formei vibrațiilor.

Rezolvarea sub formă numerică a ecuațiilor seculare de grade superioare se poate face prin procedee diferite. În particular, într-o serie de cazuri este rațional să se utilizeze metoda diagonalizării consecutive [307], conform căreia, utilizîndu-se transformări liniare consecutive pentru perechi de coordonate  $x_\lambda$ ,  $x_\nu$ , se reușește să se distrugă în ecuația seculară elementele nedigonale, începînd cu cele mai mari. Pentru determinarea concomitentă a rădăcinilor ecuației seculare și a formei vibrațiilor pot fi utilizate metodele de iterație care permit ca, pe calea repetării unei anumite operații, să se treacă de la valorile aproximative ale mărimilor la altele mai riguroase, de exemplu metodele de iterație ale lui Gopstein [308] și mai ales Maianț [309] (pentru un articol de ansamblu asupra diverselor metode vezi [55], vol. I, cap. 8). În funcție de diversele metode de rezolvare a ecuațiilor seculare se face și programarea calculului la mașinile electronice de calcul.

Sub forma algebrică, rezolvarea ecuațiilor seculare de grade superioare este practic imposibilă (asemenea ecuații se obțin atunci cînd trebuie determinate constantele de forță necunoscute, vezi sfîrșitul § 21.4, p. 750). De aceea este foarte importantă reducerea gradului ecuațiilor seculare care urmează a fi rezolvate. Dacă molecula prezintă o simetrie, reducerea gra-

\* În cazul unor legături și unghiuri identice,  $A_{11} = A_{22}$  și  $k_{11} = k_{22}$ ; de aceea, în conformitate cu (21.77), avem simultan

$$D_{11} = A_{11}k_{11} + A_{12}k_{21} = A_{22}k_{22} + A_{21}k_{12} = D_{22} \text{ și } D_{12} = A_{11}k_{12} + A_{12}k_{22} = A_{22}k_{21} + A_{21}k_{11} = D_{21};$$

cu această ocazie s-a ținut seama de faptul că  $k_{12} = k_{21}$  și  $A_{12} = A_{21}$  (vezi (21.65) și nota de la p. 745).

dului ecuațiilor se face automat. Cu acest prilej, vibrațiile moleculei se împart în vibrații de diverse tipuri de simetrie și pentru fiecare tip de simetrie problema se rezolvă separat. Clasificarea vibrațiilor după tipurile de simetrie are o mare importanță și la interpretarea spectrelor; de tipurile de simetrie ale vibrațiilor depind regulile de selecție pentru tranzițiile de vibrație atât în absorbție și emisie, cît și în efect Raman. Din cauza importanței problemei simetriei vibrațiilor moleculelor, aceasta va fi tratată în amănunt în capitolul următor.

## § 21.7. ANARMONICITATEA VIBRAȚIILOR MOLECULELOR POLIATOMICE

În cazul vibrațiilor moleculelor poliatomice, ca și în cazul vibrațiilor celor biatomice, trebuie ținut seama de anarmonicitatea care se manifestă cu atît mai intens cu cît energia de vibrație ce revine diverselor vibrații normale este mai mare. Această anarmonicitate este condiționată de deosebirea forțelor reale din moleculă de cele cvasielastice. În mod corespunzător, nici energia potențială nu este o funcție pur pătratică de forma (21.28).

Dacă se ține seama de anarmonicitate, atunci, în cazul general, energia de vibrație a moleculei nu se determină cu ajutorul formulei (21.14), care conține numai termeni liniari în raport cu numerele cuantice de vibrație, ci cu ajutorul formulei

$$E_{v_1, v_2, v_3, \dots} = \sum_i v_i \left( v_i + \frac{1}{2} \right) + \sum_{k \geq i} d_{ik} \left( v_i + \frac{1}{2} \right) \left( v_k + \frac{1}{2} \right), \quad (21.124)$$

care în afară de termenii liniari conține și termeni pătratici.

Formula (21.124) diferă substanțial de formula (20.83) a energiei vibrațiilor unei molecule biatomice: în cea de-a doua sumă din (21.124) (care înlocuiește termenul  $v_i x_i \left( v_i + \frac{1}{2} \right)^2$  din (20.83)) există nu numai

termeni diagonali de tipul  $d_{ii} \left( v_i + \frac{1}{2} \right)^2$ , ci și termeni nediagonali de tipul

$$d_{ik} \left( v_i + \frac{1}{2} \right) \left( v_k + \frac{1}{2} \right) \quad (k > i), \text{ care caracterizează influența reciprocă dintre}$$

vibrațiile normale. Prin acestea se manifestă faptul că în cazul existenței anarmonicității se modifică nu numai fiecare vibrație normală, dar acestea din urmă încetează să mai fie independente. Însăși noțiunea de vibrație normală devine aproximativă și, în cazul unor amplitudini de vibrație foarte mari, își pierde în general sensul. Trebuie subliniat însă că în cazul unor amplitudini de vibrație nu prea mari, separarea vibrațiilor normale reprezintă o aproximație de zero rațională.

În aproximația considerată, în care este valabilă formula (21.124), coeficienții  $d_{ik}$  sînt mici în comparație cu coeficienții  $v_i$  și rapoartele  $\frac{d_{ik}}{v_i}$  nu depășesc cîteva sutimi, ca și raportul  $x_e = \frac{x_e v_e}{v_e}$  din cazul moleculelor biatomice.

Formula (21.124) se obține analog cu formula (20.83) dacă se iau în considerare termenii de gradul al treilea și al patrulea ai dezvoltării energiei potențiale în raport cu coordonatele de vibrație. Dacă se pornește de la forma energiei potențiale exprimate în coordonate normale (vezi (21.50)), atunci, luînd în considerare acești termeni, formula în cauză poate fi scrisă sub forma

$$U(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_r) = \frac{1}{2} \sum_i k_i \xi_i^2 + \sum_{ijk} a_{ijk} \xi_i \xi_j \xi_k + \sum_{ijkl} b_{ijkl} \xi_i \xi_j \xi_k \xi_l + \dots \quad (21.125)$$

Concomitent cu termenii de tipul  $a_{ijk} \xi_i \xi_j \xi_k$  și  $b_{ijkl} \xi_i \xi_j \xi_k \xi_l$  apar și termeni mici de gradul al treilea și al patrulea, fapt care dovedește imposibilitatea separării exacte a energiei în părți care să depindă fiecare numai de o singură coordonată. Energia  $H = T + U$  nu mai prezintă, o sumă de energii aparținînd unor oscilatori independenți, chiar anarmonici.

Termenii cubici (infiniți mici de ordinul unu) și termenii de gradul al patrulea (infiniți mici de ordinul doi) dau, cu ocazia aplicării teoriei perturbațiilor din mecanica cuantică, corecții la energie de ordinul doi, fapt care conduce la apariția celei de-a doua sume din formula (21.124).

Forma complicată a formulei (21.124) în comparație cu formula (20.83) face ca luarea în considerare a anarmonicității pentru moleculele poliatomice să fie destul de dificilă; o asemenea luare în considerare poate fi efectuată numai pentru cele mai simple molecule poliatomice. Luarea în considerare a anarmonicității prezintă importanța cea mai mare în cazul moleculelor care conțin atomi de hidrogen, de exemplu în cazul moleculei de apă  $H_2O$ . În cazul moleculelor organice, în particular cel al moleculelor de hidrocarburi, anarmonicitatea trebuie luată în considerare în primul rînd cu ocazia tratării vibrațiilor de valență ale legăturilor C—H, mai ales atunci cînd acestea se compară cu legăturile C—D din combinațiile care conțin deuteriu.

Luarea în considerare aproximativă a anarmonicității pentru legăturile C—H și C—D poate fi efectuată pe calea introducerii maselor spectroscopice (vezi § 20.7, p. 716). Tratînd vibrațiile C—H și C—D drept vibrații ale atomilor H și D și luînd valoarea empirică a constantei 4.4 din formula (20.130) ca fiind egală cu 0,080, obținem masele spectroscopice

$$M'_H = 1,088, \quad M'_D = 2,128 \quad (21.126)$$

În locul maselor obișnuite  $M_H = 1,008$  și  $M_D = 2,014$  (în unități de masă atomică  $\frac{M_0 16}{16}$ ). Valorile (21.126) ale maselor spectroscopice se utilizează frecvent în calculul vibrațiilor moleculelor organice.

Din cauza anarmonicității, vibrațiile tranzițiilor  $v_i = 0 \rightarrow v_i = 1$ , corespunzătoare diverselor vibrații normale, nu coincid cu frecvențele de zero  $v_i$ , corespunzătoare vibrațiilor armonice. Energia de zero a vibrațiilor este

$$E_0 = E_{0,0,\dots,0} = \sum_i \frac{1}{2} v_i + \sum_{ik} \frac{1}{4} d_{ik}, \quad (21.127)$$

iar frecvența tranziției  $v_i = 0 \rightarrow v_i = 1$  este

$$v'_i = (v_{0,1})_i = E_{0,0,\dots,1,\dots,0} - E_0 = v_i + 2d_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} d_{ij}. \quad (21.128)$$

Aici coeficientul  $d_{ii}$  caracterizează anarmonicitatea vibrației normale date, iar coeficienții  $d_{ij}$  ( $j \neq i$ ) legătura dintre diversele vibrații normale, condiționată de anarmonicitate.

În cazul moleculei triatomice neliniare, frecvențele tranzițiilor sînt

$$\left. \begin{aligned} v'_1 &= v_1 + 2d_{11} + \frac{1}{2} d_{12} + \frac{1}{2} d_{13}, \\ v'_2 &= v_2 + 2d_{22} + \frac{1}{2} d_{12} + \frac{1}{2} d_{23}, \\ v'_3 &= v_3 + 2d_{33} + \frac{1}{2} d_{13} + \frac{1}{2} d_{23}. \end{aligned} \right\} \quad (21.129)$$

În particular, pentru molecula de apă, diferența dintre frecvențele observate  $v'_i$  și frecvențele de zero  $v_i$  se constată a fi apreciabile. Avem

$$\left. \begin{aligned} v'_1 &= 3650,0 \text{ cm}^{-1}, \quad v'_2 = 1595,0 \text{ cm}^{-1}, \quad v'_3 = 3755,4 \text{ cm}^{-1}, \\ v_1 &= 3825,3 \text{ cm}^{-1}, \quad v_2 = 1653,9 \text{ cm}^{-1}, \quad v_3 = 3965,6 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned} \right\} \quad (21.130)$$

Rolul important al anarmonicității este determinat de faptul că, alături de tranzițiile cu  $\Delta v_i = 1$ , devin posibile tranzițiile cu  $|\Delta v_i| > 1$ , armonice superioare, similare armonicelor moleculelor biatomice, cum și frecvențele de intercombinație, care se obțin pentru variații simultane ale numerelor cuantice pentru două sau mai multe vibrații.

Rolul cel mai important îl joacă de obicei tranzițiile dintre starea fundamentală  $(0, 0, \dots)$  și stările excitate  $(v_1, v_2, \dots)$ . Pentru asemenea tranziții obținem următoarea clasificare (așa cum se obișnuiește, se indică numai starea excitată):

$$\left. \begin{aligned} &\text{frecvențe fundamentale } (1,0,0,\dots) (0,1,0,\dots) (0,0,1,\dots) \dots \\ &\text{armonice } \left\{ \begin{array}{l} \text{prima } (2,0,0,\dots) (0,2,0,\dots) (0,0,2,\dots) \dots \\ \text{a doua } (3,0,0,\dots) (0,3,0,\dots) (0,0,3,\dots) \dots \\ \dots \dots \dots \end{array} \right. \\ &\text{frecvențe compuse } \left\{ \begin{array}{l} (1,1,0,\dots) (1,0,1,\dots) (0,1,1,\dots) \dots \\ (2,1,0,\dots) (1,2,0,\dots) (2,0,1,\dots) \dots \\ (1,1,1,0,\dots) (1,1,0,1,\dots) \dots \dots \end{array} \right. \end{aligned} \right\} \quad (21.131)$$

În felul acesta se obține un mare număr de tranziții posibile. Vom reveni asupra problemei armonicelor și a frecvențelor de intercombinație cu ocazia tratării spectrelor de vibrație ale moleculelor poliatomice (vezi cap. 23, p. 807).

În acest paragraf, tratarea anarmonicității se referă la cazul în care toate frecvențele vibrațiilor sînt diferite. În cazul moleculelor care se bucură de o simetrie suficientă, există frecvențe ce coincid, ele corespunzînd vibrațiilor degenerate, care vor fi tratate în amănunt în capitolul 22. Pentru vibrațiile degenerate, formula fundamentală pentru energia de vibrație, cu luarea în considerare a anarmonicității, diferă întrucîtva de formula (21.124) (vezi mai jos, p. 804). În particular, aceasta are loc în cazul moleculelor liniare, la care vibrațiile de deformare perpendiculare pe axa moleculei sînt degenerate.

### § 21.8. MIȘCĂRI INTERIOARE CU AMPLITUDINI MARI ÎN CAZUL MOLECULELOR POLIATOMICE

Pînă în prezent am tratat în amănunt vibrațiile moleculelor *cvasirigide*, care se caracterizează printr-o singură așezare de echilibru a nucleelor (în cazul unei stări electronice date), adică molecule care prezintă un singur minim al energiei potențiale în jurul căruia au loc vibrații cu amplitudini mici.

Mai înainte s-a menționat (vezi § 18.1, p. 602, și § 21.3, p. 740) posibilitatea realizării rotației interne; se menționa că o parte din moleculă se poate roti față de alta cu unghiuri apreciabile și la limită se poate obține o rotație liberă. În § 21.3 s-au menționat, de asemenea, regrupările interioare ale atomilor din molecule pentru care există două așezări de echilibru ale nucleelor și nu una singură; asemenea regrupări reprezintă niște vibrații de tip aparte cu o amplitudine mare și cu o frecvență mică. Atît în cazul rotației interne, cît și în cazul regrupărilor interne, molecula nu mai poate fi privită ca fiind *cvasirigidă*, deoarece există două sau mai multe minime ale energiei potențiale și devin posibile mișcările periodice interne cu amplitudini mari; nici aproximativ molecula nu mai poate fi privită drept un corp rigid.

Vom analiza mai întîi cazul rotației interne, folosind drept exemplu molecula de etan  $C_2H_6$ , iar apoi cazul regrupării interne, folosind exemplul moleculei de amoniac  $NH_3$ .

Configurația de echilibru a etanului, reprezentată în figura 21.14 *a*, corespunde poziției *trans* a legăturilor C—H (vezi p. 603). Dacă se privește molecula în lungul legăturii C—C, atomii din grupurile C—H formează două triunghiuri echilaterale rotite unul față de celălalt cu  $60^\circ$  (fig. 21.14 *b*). Energia potențială, ca funcție a unghiului de rotație  $\chi$  a unei grupe  $CH_3$  față de alta, are forma dată în figura 21.15. Cele trei minime egale ale curbei obținute corespund celor trei poziții relative ale grupelor  $CH_3$ , cu  $\chi = 60, 180$  și  $300^\circ$ ; aceste așezări diferă numai prin permutarea atomilor H. Minimele sînt separate de maxime, care corespund poziției *cis* a legăturilor, cu  $\chi = 0, 120$  și  $240^\circ$ \*; diferența dintre înălțimile maximelor și minimelor

determină înălțimea  $U_0$  a barierelor de potențial care separă minimele între ele. Sînt posibile două cazuri-limită ale rotației interne. Dacă energia rotației interne este mult mai mică decît  $U_0$ , rotația este puternic frînată și în jurul fiecăruia dintre cele trei minime devin posibile vibrații de torsiune care constau în variații periodice ale unghiului  $\chi - \chi_{0i}$  ( $i = 1, 2, 3$ ) cu o amplitudine mai mică de  $60^\circ$ . Nivelele de energie corespunzătoare sînt arătate în figura 21.15; tranzițiile dintre două nivele dintre cele mai profunde  $v = 0$  și  $v = 1$  determină frecvența fundamentală a vibrației de torsiune.

Dacă energia de rotație internă este mult mai mare decît  $U_0$ , aceasta se apropie mult de o rotație liberă, cu care prilej există numai o frînare slabă pentru valori ale lui  $\chi$  din apropierea punctelor  $\chi_{0i} \pm 60^\circ$  corespunzătoare maximelor energiei potențiale. Nivelele de energie sînt apropiate de nivelele de energie pentru rotația liberă. Așezarea nivelelor în cazul rotației interne, atît pentru energiile  $E \ll U_0$  și  $E \gg U_0$ , cît și pentru energiile intermediare de ordinul  $U_0$ , poate fi calculată cu ajutorul mecanicii cuantice dacă se fac anumite ipoteze cu privire la forma concretă a potențialului  $U(\chi)$ .

Trebuie subliniat că problema se rezolvă concomitent pentru toate domeniile de valori  $\chi$ ,  $0 \leq \chi \leq 2\pi$  și chiar pentru  $E \ll U_0$  se obțin nivele de energie comune pentru toate cele trei gropi de potențial. În locul a trei nivele distincte egale pentru fiecare groapă apar trei nivele comune de energie, care, în cazul unor energii mici, practic coincid (triplă degenerare) și care se diferențiază treptat o dată cu creșterea energiei (ridicarea degenerării)\*. Din punct de vedere al mecanicii cuantice, funcțiile de undă sînt diferite de zero atît în domeniile clasice, pentru care  $E > U(\chi)$ , cît și în domeniile barierelor, unde  $E < U(\chi)$ . Totuși, pentru  $E \ll U_0$  valorile funcțiilor de undă în domeniile barierelor sînt mici, fapt care face posibilă tratarea aproximativă a vibrațiilor de torsiune drept vibrații care se produc în apropierea unuiu din maxime.

Pentru efectuarea calculelor se alege de obicei un potențial de forma cea mai simplă

$$U(\chi) = \frac{U_0}{2} (1 + \cos 3\chi). \quad (21.132)$$

Nu ne vom opri asupra rezolvării problemei privind rotația internă în cazul unui potențial (21.132) (vezi, de exemplu, [55], vol. II, p. 315); vom menționa numai că valorile înălțimii barierii de potențial determinate din date experimentale (vezi mai jos), în ipoteza (21.132) cu privire la forma potențialului, sînt pînă la un anumit punct convenționale.

Înălțimea  $U_0$  a barierii de potențial poate fi determinată cu aproximație dacă se cunosc nivelele de energie corespunzătoare rotației frînate.

\* În cazul considerat, ridicarea degenerării nu este totală și despicarea se face în două nivele: unul nedegenerat și altul dublu degenerat.

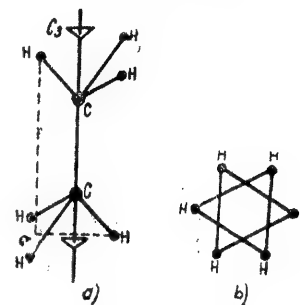


Fig. 21.14. — Configurația de echilibru a moleculei de etan; *a* — vedere laterală; *b* — vedere de-a lungul legăturii.

\* În principiu pot exista minime și în cazul așezării *cis* a legăturilor, așa cum se arată în figura 21.14 *a* punctat, însă datele existente pledează pentru lipsa unor asemenea minime.

Însă, pentru majoritatea moleculelor în care este posibilă rotația internă, aceste nivele nu pot fi determinate prin metode spectroscopice și metoda de bază pentru găsirea lui  $U_0$  rămâne cea bazată pe determinarea funcțiilor termodinamice ale compuşilor respectivi [110]. Funcțiile termodinamice depind în mare măsură de așezarea nivelelor de energie pentru rotația

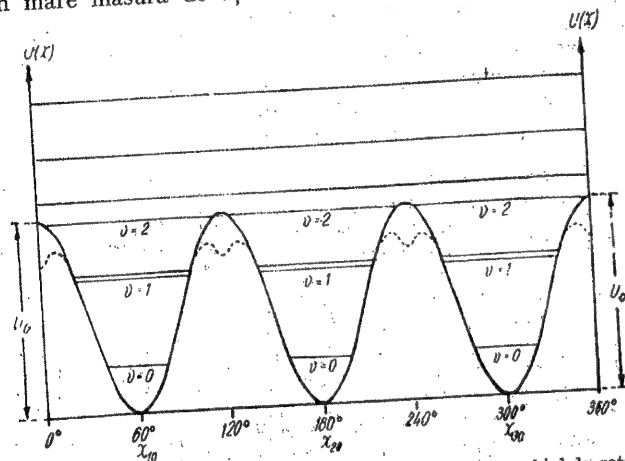


Fig. 21.15. — Energia potențială a etanului în funcție de unghiul de rotire relativă  $\chi$  a grupului  $\text{CH}_3$ .

internă, deoarece distanțele dintre aceste nivele sînt, de regulă, de ordinul  $kT^*$ . Putem deduce expresiile funcțiilor termodinamice în care  $U_0$  intervine ca un parametru, iar apoi, din date experimentale, să-l determinăm. Ordinul de mărime al lui  $U_0$  la molecule cu rotație internă în jurul legăturilor simple variază de la cîteva sutimi pînă la cîteva mii de  $\text{cm}^{-1}$ , de exemplu, pentru etan,  $U_0 = (1\,000 \pm 50) \text{ cm}^{-1}$ . Frecvențele vibrațiilor de torsiune nu depășesc cîteva sute de  $\text{cm}^{-1}$ . Pentru o serie de molecule la care este posibilă rotația internă și care prezintă un spectru de absorbție în microunde, s-a reușit să se determine frecvențele vibrațiilor de torsiune și să se calculeze  $U_0$  pe baza intensităților liniilor de rotație.

Frecvențele liniilor de rotație ale unei molecule la care sînt excitate vibrațiile de torsiune diferă de frecvențele acestor linii corespunzătoare unei molecule aflate în starea de vibrație de zero; raportul intensităților liniilor de rotație analoge pentru o moleculă excitată și una neexcitată este egal cu raportul populațiilor nivelelor inițiale (vezi (5.16)):

$$\frac{I_1}{I_0} = \frac{n_1}{n_0} = e^{-\frac{E_1 - E_0}{kT}} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad (21.133)$$

\* Modificările în așezarea nivelelor de energie se resimt cel mai mult la funcțiile termodinamice în cazul cînd  $\Delta E \approx kT$  ( $\Delta E$  reprezintă distanțele dintre nivele vecine).

Măsurînd  $I_1/I_0$ , se pot determina frecvențele vibrațiilor de torsiune  $\nu = \Delta E = E_1 - E_0$ . În domeniul microundelor s-a reușit observarea unor tranziții între subnivele foarte apropiate, în care se despică nivelele degenerate (vezi mai sus, p. 765), corespunzătoare vibrațiilor de torsiune [304]; această despicare este analogă dedublării de inversiune, discutată mai jos.

Regruparea internă caracteristică într-o moleculă cu două poziții de echilibru a nucleelor se realizează la molecula de amoniac, avînd forma unei piramide cu trei fețe (vezi fig. 18.3, a, p. 601, și fig. 18.11, p. 607). Pentru această moleculă sînt posibile două configurații de echilibru, care se obțin una din alta prin inversiune (ogîndirea coordonatelor nucleelor în origine) (fig. 21.16 a). Aceste două configurații pot fi trecute una într-alta dacă ogîndim coordonatele atomului N într-un plan care trece prin atomii H (fig. 21.16 b). Energia potențială este o funcție de distanța  $l$  a atomului N față de planul respectiv și are forma reprezentată în figura 21.17; cele două minime, corespunzătoare valorilor  $l = \pm l_0$ , unde  $l_0$  este distanța de echilibru dintre atomul N și planul atomilor H, sînt separate printr-o barieră care împiedică vibrația atomului N față de atomii H de ambele părți ale planului\*. În vecinătatea celor două poziții de echilibru se produc vibrații cărora, în cazul unei bariere înfinit înalte, le corespund aceleași nivele de energie în fiecare groapă de potențial. Însă, în cazul unei înălțimi și lățimi finite a barierei, mișcările din aceste gropi nu sînt independente și în locul a două nivele suprapuse se obțin două nivele, comune pentru ambele gropi; distanța  $\Delta E = \nu$  dintre ele este cu atît mai mare, cu cît bariera care separă gropile este mai îngustă și mai joasă. Cel mai puțin se despică nivelul de vibrație de zero  $\nu = 0$ . Nivelele pentru care energia  $E$  este apropiată de înălțimea  $U_0$  a barierei sînt mult depărtate între ele, iar pentru  $E \gg \nu_0$  așezarea nivelelor corespunde nivelelor unui singur oscilator.

În conformitate cu reprezentările intuitive, frecvența  $\nu = \Delta E$  reprezintă frecvența mișcării de vibrație cu amplitudine mare (de ordinul  $l_0$ ) cu care molecula trece dintr-o groapă de potențial într-alta, frecvența inversiunii. Însuși fenomenul de despicare al nivelelor de vibrație, în ipoteza existenței a două minime ale energiei potențiale condiționate de inversiune, poartă denumirea de *dedublare prin inversiune*\*\*.

\* Se înțelege că, în realitate, atomii H și atomul N se mișcă față de centrul comun de greutate.

\*\* Din punctul de vedere al mecanicii cuantice, fenomenul descris este condiționat de efectul tunel, a cărui probabilitate crește rapid, după o lege exponențială, o dată cu micșorarea înălțimii barierei  $U(0) - E$  și a lățimii acesteia  $2l'$ , unde  $l'$  este limita domeniului mișcării clasice.

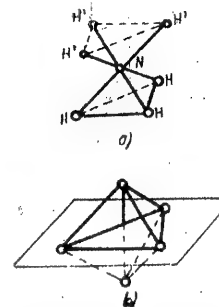


Fig. 21.16. — Regrupare internă în molecula de  $\text{NH}_3$ : a — două configurații de echilibru; b — ogîndirea atomului N într-un plan care trece prin atomii H.

Tranziția dintre nivelele în care se despică nivelul de vibrație fundamental al moleculei  $\text{NH}_3$  corespunde frecvenței

$$\nu_0 = 23\,786 \text{ MHz} = 0,7935 \text{ cm}^{-1} \quad (21.134)$$

și observării lui în absorbție în domeniul microundelor fi sînt consacrate

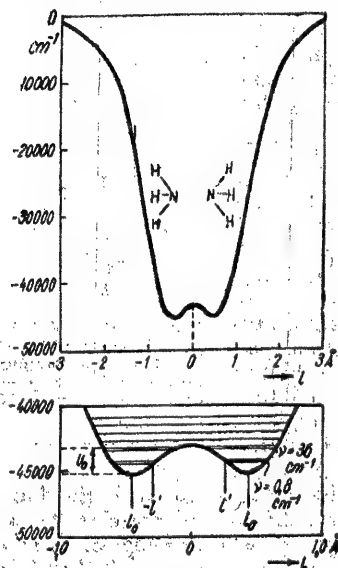


Fig. 21.17. — Energia potențială a moleculei  $\text{NH}_3$  în funcție de distanța dintre atomul N și planul atomilor H: sus — alura generală a curbei; jos — porțiunea inferioară a curbei și nivelele profunde de energie.

numeroase cercetări, începînd cu cercetările lui Cleeton și Williams [302] din 1934, care au pus bazele dezvoltării spectroscopiei de microunde. Cu acest prilej nu se obține o singură linie, ci un ansamblu de linii — un spectru de inversiune — ca urmare a faptului că frecvența tranziției observate depinde de numerele cuantice de rotație  $J$  și  $K$ , și anume în foarte mare măsură. În total au fost observate 66 de linii în domeniul cuprins între 17 000 și 40 000  $\text{cm}^{-1}$ , corespunzător valorilor lui  $J$  cuprinse între 1 și 17 și diverselor valori  $K$ . Frecvența (21.134) corespunde stării cu  $J=0$  și  $K=0$ .

Conform datelor obținute din domeniul infraroșu al spectrului, despicarea pentru nivelul de vibrație  $\nu=1$  constituie  $35,84 \text{ cm}^{-1}$ .

Spectrele de inversiune au putut fi observate în domeniul microundelor și pentru compușii deuteriosubstituiți ai amoniacului, atît pentru molecula  $\text{ND}_3$ , care are aceeași simetrie ca molecula  $\text{NH}_3$ , cît și pentru moleculele mai puțin simetrice  $\text{NH}_2\text{D}$  și  $\text{NHD}_2$ . Valoarea despicării descrește rapid o dată cu creșterea numărului atomilor D și reprezintă 12 182 MHz la  $\text{NH}_2\text{D}$ , 5 111 MHz la  $\text{NHD}_2$  și 1 600 MHz la  $\text{ND}_3$ .

Frecvența inversiunii se determină cu ajutorul formulei aproximative [303]

$$\nu = \frac{\nu_0}{\pi} \exp \left( - \frac{4\pi}{h} \int_0^{l'} \sqrt{2M [U(l) - E]} dl \right), \quad (21.135)$$

unde  $\nu_0$  este frecvența vibrațiilor în vecinătatea pozițiilor de echilibru  $l = \pm l_0$ ,  $M$  masa redusă,  $E$  energia nivelului de vibrație considerat, iar integrarea se face între  $l=0$  și valoarea  $l=l'$ , pentru care energia potențială  $U(l) = E$ . O dată cu creșterea lățimii barierei  $2l'$  și a înălțimii ei  $U(0) - E$  față de nivelul  $E$ , integrala care apare la exponent crește, iar probabilitatea străpunerii barierei și frecvenței de inversiune se micșorează după o lege exponențială.

Trecînd de la  $\text{NH}_3$  la compușii deuteriosubstituiți, crește masa redusă  $M$  și se micșorează energia de vibrație  $E$  (proporțional cu  $\frac{1}{\sqrt{M}}$ , vezi (20.121)), ceea ce conduce la o creștere a integralei și la o descreștere bruscă a frecvenței.

Ținînd seama de legea exponențială (21.135), frecvența de inversiune ca funcție de numerele cuantice  $J$  și  $K$  care caracterizează rotația moleculei  $\text{NH}_3$  (de tip giroscop simetric) poate fi descrisă cu ajutorul unei formule de tipul

$$\nu = \nu_0 \exp \{ - A' J(J+1) + B' K^2 + C' [J(J+1)]^2 + D' J(J+1) K^2 + E' K^4 \}, \quad (21.136)$$

unde  $\nu_0$ ,  $A'$ ,  $B'$ ,  $C'$ ,  $D'$  și  $E'$  sînt niște constante determinate din experiență. Cu ajutorul acestei formule, toate cele 66 de frecvențe observate se găsesc cu o eroare medie de 1,3 MHz, iar valoarea  $\nu_0$  pe care o ia pentru  $J=0$  și  $K=0$  se constată a fi egală cu (21.134).



## Simetria vibrațiilor moleculelor poliatomice

### § 22.1. PRINCIPIILE GENERALE DE CLASIFICARE A VIBRAȚIILOR DUPĂ SIMETRIA LOR ȘI COORDONATELE DE SIMETRIE

Simetria vibrațiilor moleculelor este legată de simetria configurațiilor lor de echilibru, tratată în capitolul 18. Pentru o moleculă a cărei configurație de echilibru corespunde unui anumit grup punctual de simetrie se obține o clasificare bine determinată a vibrațiilor normale, după tipurile de simetrie posibile pentru grupul respectiv. Din punct de vedere matematic, această clasificare este aceeași ca și clasificarea stărilor electronice ale moleculelor. De aceea o serie de rezultate care se obțin cu ocazia analizei simetriei vibrațiilor moleculelor sînt aplicabile și în cazul considerării simetriei stărilor electronice ale moleculelor.

De simetria configurației de echilibru este legată existența tipurilor de simetrie cărora le corespund *vibrații degenerate*, adică vibrații normale, de forme diferite, însă care se fac cu aceeași frecvență. Remarcăm că sînt posibile trei cazuri.

În cazul moleculelor ale căror configurații de echilibru se încadrează în grupurile cu simetrie joasă și care nu au axe de simetrie de ordin superior lui doi, sînt posibile numai *vibrațiile nedegenerate*. Numărul diverselor frecvențe ale vibrațiilor normale este egal cu numărul gradelor de libertate de vibrație. Este drept că, practic, unele frecvențe pot coincide, însă această coincidență este numai aproximativă.

În cazul moleculelor ale căror configurații de echilibru se încadrează în grupurile cu simetrie medie și care au o axă de simetrie de ordin cel puțin trei, în afară de vibrațiile nedegenerate există și vibrații *dublu degenerate*, adică perechi de vibrații de formă diferită și cu frecvențe egale. Numărul diverselor frecvențe ale vibrațiilor normale este mai mic decît numărul gradelor de libertate de vibrație. Din categoria unor asemenea molecule fac parte și moleculele poliatomice liniare ale căror vibrații de deformare sînt dublu degenerate.

În cazul moleculelor ale căror configurații de echilibru se încadrează în grupurile cu simetrie înaltă — grupurile tetraedrului și octaedrului — și care au cîteva axe de ordin cel puțin trei, în afară de vibrațiile nedegenerate și dublu degenerate există și cele *triplu degenerate*, adică grupuri de



trei vibrații de formă diferită, însă cu aceleași frecvențe. Numărul diverselor frecvențe de vibrație se micșorează în acest caz și mai mult în comparație cu numărul gradelor de libertate de vibrație. În particular, la metan, cu configurația de echilibru de simetrie  $T_d$  și cu nouă grade de libertate de vibrație, există numai patru frecvențe diferite, corespunzătoare una la

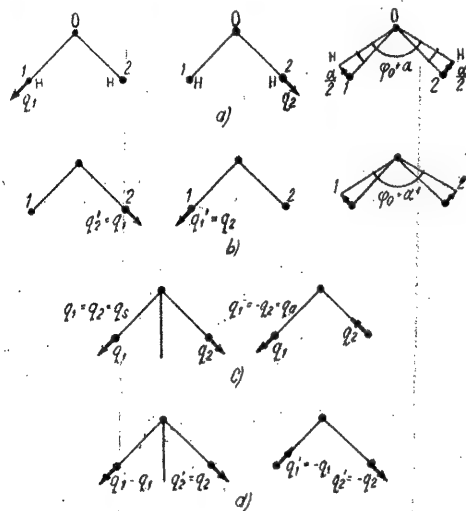


Fig. 22.1. — Simetria deplasărilor din pozițiile de echilibru în cazul moleculei  $H_2O$ : a — deplasările inițiale; b — rezultatul rotirii cu  $180^\circ$ ; c — deplasările simetrice și antisimetrice; d — rezultatul rotirii cu  $180^\circ$ .

o vibrație nedegenerată, alta la o vibrație dublu degenerată și două la vibrații triplu degenerată.

Pentru a lămurii principiile de clasificare ale vibrațiilor după simetria lor, vom analiza cazul cel mai simplu al vibrațiilor unei molecule de tip  $H_2O$  (moleculă triatomică simetrică neliniară), a cărei configurație de echilibru prezintă simetria  $C_{2v}$  (vezi § 18.2, p. 605). Drept coordonate de vibrație naturale vom introduce coordonatele de valență-forcă  $q_1, q_2$  și  $\alpha$ , variațiile lungimilor legăturilor  $O-H$  și variația unghiului  $H-O-H$  (fig. 22.1 a). În molecule există două poziții de echilibru echivalente ale atomilor  $H, 1$  și  $2$ ; în conformitate cu simetria moleculei, configurația ei de echilibru se transformă în ea însăși cu ocazia rotației  $C_2$  și a ogîndirii  $\sigma^{(2)}$ . Pentru precizare vom vorbi despre rotație și vom analiza comportarea deplasărilor atomilor din pozițiile de echilibru. După rotația  $C_2$  (fig. 22.1 b), deplasarea  $q_1$  din cea de-a doua poziție de echilibru este egală cu vechea deplasare  $q_1$  din prima poziție de echilibru, iar deplasarea  $q_2$  din prima poziție de echi-

libru este egală cu vechea deplasare  $q_2$  din cea de-a doua poziție de echilibru :

$$q_1' = q_2, \quad q_2' = q_1. \quad (22.1)$$

Unghiul  $H-O-H$  nu se modifică cu ocazia rotației și, în consecință, coordonata  $\alpha$  se transformă în ea însăși. Ne putem închipui că ambele legături au deviat cu unghiul  $\alpha/2$ , așa încît variația totală a unghiului este  $\alpha$ . Această variație rămîne neschimbată,

$$\alpha' = \frac{\alpha}{2} + \frac{\alpha}{2} = \alpha, \text{ adică}$$

$$\alpha = \alpha_s, \quad (22.2)$$

și reprezintă o coordonată simetrică  $\alpha_s$ , care nu se schimbă în urma aplicării operației  $C_2$ . Altfel se prezintă lucrurile cu coordonatele  $q_1$  și  $q_2$ , care se transformă una în-alta și, ca atare, nu se bucură de nici o simetrie. Se pot găsi însă foarte ușor deplasări care fie se conservă, fie schimbă semnul. Într-adevăr, dacă  $q_1 = q_2$  (fig. 22.1 c, stînga), în urma rotației ele rămîn neschimbate (fig. 22.1 d, stînga):  $q_1' = q_2 = q_1, q_2' = q_1 = q_2$ . Acestea sînt deplasări simetrice. Dacă, dimpotrivă,  $q_1 = -q_2$  (fig. 22.1 c, dreapta), după rotație ele schimbă semnul:  $q_1' = q_2 = -q_1, q_2' = q_1 = -q_2$ . Acestea sînt deplasări antisimetrice. În primul caz putem lua  $q_1 = q_2 = q_s$ , unde  $q_s$  este o coordonată simetrică, iar în cel de-al doilea caz  $q_1 = -q_2 = q_a$ , unde  $q_a$  este o coordonată antisimetrică.

Deplasările oarecare  $q_1$  și  $q_2$  (fig. 22.2 a) pot fi totdeauna descompuse în deplasări simetrice (ambii atomi se deplasează cu  $\frac{q_1 + q_2}{2} = q_s$ , fig. 22.2 b) și antisime-

trice (un atom se deplasează cu  $\frac{q_1 - q_2}{2} = q_a$ , iar celălalt cu  $\frac{q_2 - q_1}{2} = -q_a$ , fig. 22.2 c). Avem

$$q_s = \frac{q_1 + q_2}{2}, \quad q_a = \frac{q_1 - q_2}{2}. \quad (22.3)$$

Coordonatele inițiale  $q_1$  și  $q_2$  se exprimă atunci prin coordonata simetrică și antisimetrică cu ajutorul formulelor

$$q_1 = q_s + q_a, \quad q_2 = q_s - q_a. \quad (22.4)$$

Menționăm că coordonatele (22.3) sînt ortogonale,  $q_s^2 + q_a^2 = \frac{1}{2}(q_1^2 + q_2^2)$ . Ele pot fi alese de asemenea și drept coordonate normale, adică în așa fel încît  $q_s^2 + q_a^2 = q_1^2 + q_2^2$ . În acest scop vom lua

$$q_s = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_1 + q_2), \quad q_a = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_1 - q_2). \quad (22.5)$$

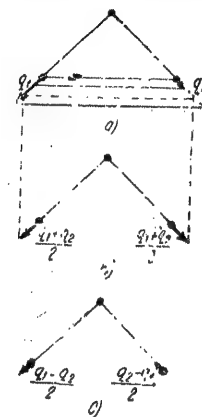


Fig. 22.2 — Descompunerea unor deplasări oarecare în simetrice și antisimetrice: a — deplasările inițiale; b — deplasările simetrice; c — deplasările antisimetrice.

și atunci, invers,

$$q_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (q_s + q_a), \quad q_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (q_s - q_a). \quad (22.6)$$

În teoria vibrațiilor moleculelor se utilizează frecvent tocmai astfel de coordonate ortonormate.

În conformitate cu (22.2) și (22.3), pentru o moleculă de tip  $H_2O$  în locul a trei coordonate  $q_1$ ,  $q_2$  și  $\alpha$  obținem trei coordonate noi: două simetrice, care nu schimbă semnul de rotație,

$$q'_s = q_s, \quad \alpha'_s = \alpha_s \quad (\alpha_s = \alpha) \quad (22.7)$$

și una antisimetrică, care schimbă semnul,

$$q'_a = -q_a. \quad (22.8)$$

Se poate arăta (vezi § 22.6, în care această problemă este analizată în amănunt) că problema vibrațiilor se rezolvă separat pentru coordonatele de fiecare tip de simetrie și că coordonatele cu o anumită simetrie variază independent de coordonatele cu alte tipuri de simetrie.

În cazul de față avem două coordonate simetrice:  $q_s$  și  $\alpha_s$ ; pentru acestea se obține o problemă cu două grade de libertate, a cărei rezolvare dă două frecvențe ale vibrațiilor simetrice. Acestor vibrații le corespund coordonatele normale  $\xi_1$  și  $\xi_2$ , exprimate cu ajutorul coordonatelor  $q_s$  și  $\alpha_s$ :

$$\left. \begin{aligned} \xi_1 &= a_1 q_s + b_1 \alpha_s, \\ \xi_2 &= a_2 q_s + b_2 \alpha_s. \end{aligned} \right\} \quad (22.9)$$

În cazul general,  $b_1 \neq 0$  și  $a_2 \neq 0$ , și aceste vibrații prezintă nu numai o variație a coordonatei  $q_s$  sau numai a coordonatei  $\alpha_s$ , ceea ce ar fi avut loc dacă una dintre vibrații ar fi fost de valență pură, iar cealaltă de deformare pură. În realitate, cele două vibrații simetrice ce se obțin nu sînt nici de valență pură, nici de deformare pură. Totuși, de cele mai multe ori se admite aproximativ că una dintre vibrații este de valență, iar cealaltă de deformare. Din cauza deosebirii mari a frecvențelor din aproximația de ordin zero, interacțiunile sînt relativ mici ( $D_{12}$  și  $D_{21} \ll D_{11} - D_{22} = \omega^{(1)2} - \omega^{(2)2}$ , vezi (21.117) și (21.116)) și în (22.9) se obține  $a_1 \gg b_1$  și  $a_2 \gg b_2$ .

În afară de cele două coordonate simetrice avem și o coordonată antisimetrică  $q_a$ , care variază independent de cele două coordonate  $q_s$  și  $\alpha_s$ ; pentru prima obținem o problemă cu un singur grad de libertate, a cărei rezolvare permite găsirea frecvenței  $\nu_a$  a vibrației antisimetrice. Coordonata  $q_2$  reprezintă o coordonată normală

$$\xi_3 = q_a, \quad (22.10)$$

iar vibrația însăși este o vibrație de valență pură.

Constatăm pe acest exemplu că, pornind de la considerațiuni de simetrie, putem într-adevăr împărți vibrațiile moleculelor în vibrații de diverse tipuri de simetrie. Cu acest prilej am introdus coordonatele de

vibrație de diverse tipuri de simetrie, coordonate care reprezintă combinații liniare ale coordonatelor de vibrație naturale inițiale. Asemenea coordonate care se bucură de anumite proprietăți de simetrie, condiționate de simetria de echilibru a moleculei, poartă denumirea de *coordonate de simetrie*. Ele pot fi introduse pentru oricare molecule cu configurație de echilibru simetrică, fapt care permite clasificarea vibrațiilor după tipurile de simetrie, ușurînd astfel mult rezolvarea problemei vibrațiilor. Rezolvarea însă și a problemei privind vibrațiile se împarte în două etape: mai întîi se ține seama de proprietățile de simetrie pe calea trecerii de la coordonatele de vibrație naturale la coordonatele de simetrie, iar apoi, lucrîndu-se în coordonate de simetrie pentru fiecare tip de simetrie în parte, se rezolvă problema mecanică\* și se găsesc frecvențele vibrațiilor normale și coordonatele normale de simetrie dată. În mod corespunzător, coordonatele de simetrie pot fi tratate drept niște coordonate intermediare între coordonatele de vibrație naturale inițiale și coordonatele normale definitive.

În exemplul tratat al moleculei de tip  $H_2O$  am trecut de la coordonatele inițiale  $q_1$ ,  $q_2$  și  $\alpha$  la coordonatele de simetrie (vezi (22.3) și (22.2))

$$q_s = \frac{q_1 + q_2}{2}, \quad q_a = \frac{q_1 - q_2}{2}, \quad \alpha_s = \alpha, \quad (22.11)$$

iar apoi de la coordonatele de simetrie la coordonatele normale (vezi (22.9) și (22.10))

$$\xi_1 = a_1 q_s + b_1 \alpha_s, \quad \xi_2 = a_2 q_s + b_2 \alpha_s, \quad \xi_3 = q_a. \quad (22.12)$$

Introducînd (22.11) în (22.12), obținem

$$\left. \begin{aligned} \xi_1 &= \frac{1}{2} a_1 q_1 + \frac{1}{2} a_1 q_2 + b_1 \alpha, \\ \xi_2 &= \frac{1}{2} a_2 q_1 + \frac{1}{2} a_2 q_2 + b_2 \alpha, \\ \xi_3 &= \frac{1}{2} q_1 - \frac{1}{2} q_2. \end{aligned} \right\} \quad (22.13)$$

ceea ce constituie cazul particular al relației (21.49) dintre coordonatele de vibrație normale și naturale.

În paragrafele următoare vom analiza tipurile de simetrie ale vibrațiilor și introducerea coordonatelor de simetrie pentru molecule cu configurații de echilibru aparținînd diverselor grupuri punctuale de simetrie, iar apoi vom aplica rezultatele obținute la simplificarea rezolvării problemei mecanice privind vibrațiile moleculei.

În încheierea acestui paragraf trebuie menționat că operațiile de simetrie care reprezintă deplasări echivalente (vezi (22.1)) diferă de operațiile de simetrie care transformă configurația de echilibru a moleculei în ea însăși și reprezintă atomi echivalenți. În (22.1) avem noile

\* Care, la rîndul său, se împarte în două etape, vezi p. 748.

deplasări  $q_1'$  și  $q_2''$  din vechile poziții de echilibru 1 și 2, ceea ce se poate privi drept rezultat al unei rotații a moleculei, urmată de o permutare a atomilor echivalenți (vezi fig. 22.3; cu ocazia rotației, pozițiile de echilibru ale atomilor și deplasările lor își inversează locurile, iar o nouă permutare a atomilor conduce la noi deplasări din vechile poziții de echilibru). În același

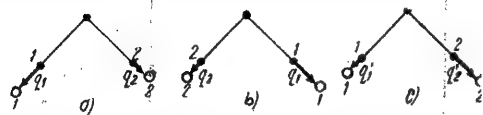


Fig. 22.3. — Operația de rotație însoțită de o permutare a atomilor echivalenți: a — deplasările inițiale; b — acțiunea rotației cu  $180^\circ$ ; c — acțiunea unei permutări ulterioare a atomilor echivalenți.

timp, fiecărei operații de simetrie care trece configurația de echilibru a moleculei în ea însăși îi corespunde univoc o operație de simetrie cu permutare, care transformă coordonatele de vibrație. De aceea cu ocazia analizei simetriei vibrațiilor moleculei se obțin aceleași grupuri punctuale ca la analiza simetriei configurației de echilibru și deosebirea semnalată nu este esențială pentru noi (vezi [55], vol. I, p. 113).

## § 22.2. TIPURILE DE SIMETRIE ÎN CAZUL MOLECULELOR CARE APARTIN GRUPURILOR PUNCTUALE CU SIMETRIE JOASĂ

Cea mai simplă clasificare a vibrațiilor după tipurile de simetrie se obține în cazul moleculelor ale căror configurații de echilibru nu au axe de simetrie de ordinul  $n > 2$  și aparțin la grupuri punctuale de simetrie joasă, adică la grupurile  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_s$ ,  $C_{2v}$ ,  $C_{2h}$ ,  $D_2$ ,  $D_{2h}$ ,  $D_{2d}$ ,  $D_{3h}$ . În conformitate cu (18.12), în cazul acestor grupuri, tuturor elementelor de simetrie le corespund operații de simetrie de ordinul doi, adică operații la repetarea cărora sistemul trece în el însuși. În virtutea lui (18.12), deplasările și coordonatele de simetrie corespunzătoare lor pot fi, față de fiecare operație, simetrice sau antisimetrice, adică să nu-și schimbe sau să-și schimbe semnul în urma aplicării operației de simetrie respective. Repetând oricare dintre operații de două ori, semnul se păstrează totdeauna. În cazul moleculei de tip  $H_2O$ , discutat în paragraful precedent (fig. 22.1), deplasările simetrice  $q_1$  și  $q_2 = q_1$  și coordonata  $q_s = q_1 = q_2$  nu-și schimbă semnul la nici una dintre operațiile grupului  $C_{2v}$  ( $C_1$ ,  $C_2$ ,  $\sigma_v^{(1)}$ ,  $\sigma_v^{(2)}$ , vezi (18.3)), iar deplasările antisimetrice  $q_1$  și  $q_2 = -q_1$  și coordonata  $q_a = q_1 = -q_2$  își schimbă semnul cu ocazia rotației  $C_2$  și a oglinzirii  $\sigma_v^{(2)}$ , păstrându-l la aplicarea oglinzirii  $\sigma_v^{(1)}$ , cum și la operația identică  $C_1$  (fig. 22.4, vezi și fig. 18.9, p. 605).

Pentru coordonatele de simetrie, aceasta se poate scrie sub forma

$$\left. \begin{aligned} q_1' &= C_1 q_s = q_s, \quad q_1' = C_1 q_a = q_a, \\ q_1'' &= C_2 q_s = q_s, \quad q_1'' = C_2 q_a = -q_a, \\ q_1''' &= \sigma_v^{(1)} q_s = q_s, \quad q_1''' = \sigma_v^{(1)} q_a = q_a, \\ q_1'''' &= \sigma_v^{(2)} q_s = q_s, \quad q_1'''' = \sigma_v^{(2)} q_a = -q_a. \end{aligned} \right\} \quad (22.14)$$

În felul acesta, coordonata  $q_s$  este simetrică în raport cu toate operațiile grupului, iar coordonata  $q_a$  este simetrică față de operațiile  $C_1$  și  $\sigma_v^{(1)}$  și antisimetrică față de operațiile  $C_2$  și  $\sigma_v^{(2)}$ , ceea ce se poate scrie sub forma unei tabelă (tabelă 22.1):

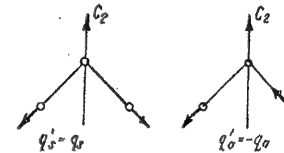


Fig. 22.4. — Tipurile de deplasări și coordonatele de simetrie pentru o moleculă neliniară de tip  $XY_2$ : a — coordonata simetrică; b — coordonata antisimetrică.

În tabelă sînt trecuți factorii cu care trebuie înmulțită coordonata de simetrie în cazul operației respective, factori a căror valoare este fie 1, fie  $-1$ . Coordonatele simetrice și antisimetrice față de axă se notează cu literele  $A$  și  $B$ , iar coordonatele simetrice și antisimetrice față de un plan (în cazul de față față de planul  $\sigma_v^{(2)}$ ) cu indicii 1 și respectiv, 2 (dreapta jos). În aceste notații, coordonatele  $q_s$  și  $\alpha = \alpha_s$  se bucură de simetria  $A_1$ , iar coordonata  $q_a$  de simetria  $B_2$ . Menționăm că proprietățile de simetrie față de planul  $\sigma_v^{(1)}$  sînt determinate de proprietățile de simetrie în raport cu  $C_2$  și  $\sigma_v^{(2)}$ , în baza egalității  $\sigma_v^{(1)} = C_2 \sigma_v^{(2)}$  (vezi (18.4).

Tabelă 22.1

Tipurile de simetrie pentru grupul $C_{2v}$					
Notații	Operația de simetrie				
	$C_1$	$C_2 = C_2^{(z)}$	$\sigma_v^{(1)} = \sigma_v^{(xy)}$	$\sigma_v^{(2)} = \sigma_v^{(yz)}$	
$A_1$	1	1	1	1	$P_z, \alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
$A_2$	1	1	-1	-1	$\mu_z, \alpha_{xy}$
$B_1$	1	-1	-1	1	$P_x, \mu_x, \alpha_{xz}$
$B_2$	1	-1	1	-1	$P_y, \mu_y, \alpha_{yz}$

Pentru grupul  $C_{2v}$  sînt posibile încă două tipuri de simetrie,  $A_2$  și  $B_1$ , care se caracterizează printr-o asimetrie în raport cu planul  $\sigma_v^{(1)}$ . Pentru molecula plană  $H_2O$ , asemenea deplasări nu sînt posibile\*. Ele sînt posibile însă pentru molecule mai complicate care se bucură de simetria  $C_{2v}$ , de exemplu pentru molecula de propan  $C_3H_8$  (fig. 22.5, compară cu fig. 18.4 a, p. 601), la care atomii C și doi dintre atomii H sînt situați în același plan (planul  $\sigma_v^{(1)}$ ), iar ceilalți atomi H sînt situați în afara acestui plan, simetric față de el. Deplasările care se obțin ca urmare a variației lungimilor celor patru legături echivalente C—H, arătate în figurile 22.5 b și 22.5 c, se referă la tipurile de simetrie  $A_2$  și respectiv,  $B_1$  și se exprimă prin coordonatele de simetrie  $q_{A_2}$  și  $q_{B_1}$ , pentru care

$$\left. \begin{aligned} q_1 &= -q_2 = -q_3 = q_4 = q_{A_2}, \\ q_1 &= -q_2 = q_3 = -q_4 = q_{B_1}. \end{aligned} \right\} \quad (22.15)$$

\* Ele nu sînt posibile în cazul vibrațiilor. Mișcările de rotație și de translație pot fi caracterizate prin asemenea deplasări.

Se înțelege că pentru molecula de propan sînt posibile și deplasări cu tipul de simetrie  $A_1$  și  $B_2$ ; în particular, din categoria lor fac parte deplasările

$$\left. \begin{aligned} q_1 = q_2 = q_3 = q_4 = q_{A_1}, \\ q_1 = q_2 = -q_3 = -q_4 = q_{B_2}, \end{aligned} \right\} \quad (22.16)$$

care se exprimă prin intermediul coordonatelor de simetrie  $q_{A_1}$  și  $q_{B_2}$  (fig. 22.5 a, d).

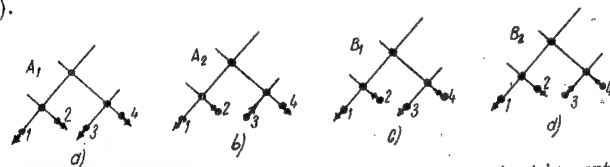


Fig. 22.5. — Tipurile de deplasări și coordonatele de simetrie pentru molecula de propan  $C_3H_8$ : a — coordonatele de simetrie  $A_1$ ; b — coordonatele de simetrie  $A_2$ ; c — coordonatele de simetrie  $B_1$ ; d — coordonatele de simetrie  $B_2$ .

Se poate ușor observa că coordonatele de simetrie se exprimă prin intermediul deplasărilor arbitrare  $q_1, q_2, q_3, q_4$  prin formulele

$$\left. \begin{aligned} q_{A_1} &= \frac{1}{4} (q_1 + q_2 + q_3 + q_4), \\ q_{A_2} &= \frac{1}{4} (q_1 - q_2 - q_3 + q_4), \\ q_{B_1} &= \frac{1}{4} (q_1 - q_2 + q_3 - q_4), \\ q_{B_2} &= \frac{1}{4} (q_1 + q_2 - q_3 - q_4), \end{aligned} \right\} \quad (22.17)$$

iar deplasările arbitrare  $q_1, q_2, q_3, q_4$  pot fi scrise sub forma

$$\left. \begin{aligned} q_1 &= q_{A_1} + q_{A_2} + q_{B_1} + q_{B_2}, \\ q_2 &= q_{A_1} - q_{A_2} - q_{B_1} + q_{B_2}, \\ q_3 &= q_{A_1} - q_{A_2} + q_{B_1} - q_{B_2}, \\ q_4 &= q_{A_1} + q_{A_2} - q_{B_1} - q_{B_2}, \end{aligned} \right\} \quad (22.18)$$

ca fiind niște sume de deplasări de diverse simetrii.

Dacă se introduc coordonate de simetrie normate (vezi (22.5)), atunci atât în formulele (22.17), cât și în formulele (22.18) apare coeficientul  $1/2$  și avem  $q_{A_1}^2 + q_{A_2}^2 + q_{B_1}^2 + q_{B_2}^2 = q_1^2 + q_2^2 + q_3^2 + q_4^2$ .

În ultima coloană din tabela 22.1 sînt trecute componentele  $P_\lambda$  ale momentului de dipol  $\mu_\lambda$  ale momentului magnetic și  $\alpha_{\lambda\mu}$  ale tensorului de polarizabilitate, care, la aplicarea operațiilor de simetrie, se transformă în conformitate cu tipul dat de simetrie. Comportarea acestor componente trebuie cunoscută la deducerea regulilor de selecție corespunzătoare.

Apartenența componentelor studiate la un anumit tip de simetrie se determină din considerații intuitive. Componentele momentului de dipol se comportă ca și coordonatele  $x, y, z$  (momentul de dipol este un vector polar); de exemplu, componenta  $P_x$  se comportă analog coordonatei  $x$ , adică schimbă semnul ca urmare a aplicării operațiilor  $C_2$  și  $\sigma_y^{(1)} = \sigma_y^{(2)}$  și aparține tipului de simetrie  $B_1$ . Componenta momentului magnetic după o anumită axă nu și schimbă semnul la o oglindire într-un plan perpendicular pe axă, ci la o oglindire într-un plan care trece prin axă (momentul magnetic este un vector axial), iar în cazul unei rotații  $C_2$  se transformă ca și componenta corespunzătoare a momentului de dipol. Componentele tensorului de polarizabilitate (inclusiv ale momentului de cvadripol și ale oricărui alt tensor simetric) se transformă ca produsele de coordonate ( $\alpha_{xx}$  ca  $x^2$ ,  $\alpha_{xy}$  ca  $xy$  ș.a. m.d.). Menționăm că deplasările ca urmare a rotației și a mișcării de translație se comportă ca și componentele vectorului axial și ale vectorului polar, deci ca  $\mu_\lambda$  și respectiv  $P_\lambda$ .

Pentru grupul  $C_{2v}$  avem patru tipuri de simetrie; numărul tipurilor de simetrie este egal cu numărul elementelor din grup, adică cu ordinul grupului. Aceasta are totdeauna loc pentru grupuri cu simetrie joasă, corespunzătoare moleculelor care nu conțin axe de simetrie de ordin superior lui 2. Pentru asemenea grupuri, numărul tipurilor de simetrie este egal cu ordinul grupului. Prin urmare, acest număr este egal cu 2 pentru grupurile de ordinul doi  $C_2$ ,  $C_s$  și  $C_{2v}$ , 4 pentru grupurile de ordinul patru  $C_{2h}$ ,  $C_{2v}$  și  $D = V$  și 8 pentru grupuri de ordinul opt  $D_{2h} = V_h$ .

Mai jos prezentăm o tabelă de simetrie (tabela 22.2) pentru grupul  $D_{2h}$  de ordin maxim, deoarece din această tabelă se pot obține, ca niște cazuri particulare, toate rezultatele și pentru celelalte grupuri (ele fiind subgrupuri ale grupului  $D_{2h}$ , vezi § 18.3, p. 613). În tabelă se indică comportarea deplasărilor și coordonatelor de simetrie la toate operațiile de simetrie (18.13). Cu acest prilej este suficient să se indice comportarea lor față de trei operații de simetrie independente, deoarece comportarea față de celelalte operații de simetrie se determină univoc prin relațiile dintre ele\*.

Tabela 22.2

Tipurile de simetrie pentru grupul  $D_{2h}$ 

Notatii	Operațiile de simetrie								
	$C_1$	$i$	$C_2^{(x)}$	$C_2^{(y)}$	$C_2^{(z)}$	$\sigma^{(x)}$	$\sigma^{(y)}$	$\sigma^{(z)}$	
$A_g$	1	1	1	1	1	1	1	1	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
$A_u$	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	
$B_{1g}$	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	$\mu_x, \alpha_{yx}$
$B_{1u}$	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	$P_x$
$B_{2g}$	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	$\mu_y, \alpha_{xy}$
$B_{2u}$	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	$P_y$
$B_{3g}$	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	$\mu_z, \alpha_{xz}$
$B_{3u}$	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	$P_z$

Notatiile sînt alese în raport cu operațiile de inversiune și cele de rotație.  $g$  și  $u$  indică tipurile pare și nepare de simetrie, pentru care cu ocazia inversiunii se păstrează sau se schimbă semnul.  $A$  indică păstrarea semnului

\* Aceste relații se deduc cu ușurință din considerații intuitive și sînt date de tabela de grup (18.14).

în raport cu toate rotațiile,  $B$  schimbarea semnului la două rotații și păstrarea semnului la o a treia rotație; aceasta din urmă se indică folosind indicii 1, 2, 3 pentru axele  $x, y$ , respectiv,  $z$ , adică  $B_1, B_2, B_3$  înseamnă păstrarea semnului față de rotațiile  $C_2^{(x)}, C_2^{(y)}$ , respectiv  $C_2^{(z)}$ .

În ultima coloană din tabela 22.2, ca și în ultima coloană din tabela 22.1, sînt indicate componentele  $P_\lambda$  ale momentului de dipol,  $\mu_\lambda$  ale momentului

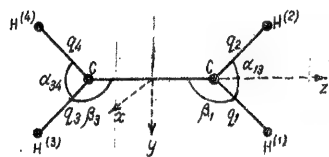


Fig. 22.6. — Coordonatele naturale pentru molecula de etilenă.

magnetic și componentele  $\alpha_{\lambda\mu}$  ale tensorului de polarizabilitate, care, ca urmare a aplicării operațiilor de simetrie, se transformă în conformitate cu tipul dat de simetrie. Menționăm faptul deosebit de important cum că componentele momentului de dipol schimbă semnul la o inversiune și aparțin la tipurile impare de simetrie ( $u$ ), iar componentele momentului magnetic și ale tensorului de polarizabilitate (inclusiv cele ale momentului de cvadripol) nu schimbă semnul la o inversiune și aparțin la tipurile pare de simetrie ( $g$ ).

Un exemplu de moleculă cu simetria  $D_{2h}$  este molecula de etilenă  $C_2H_4$  (vezi § 18.3, p. 614), ai cărei atomi sînt situați cu toții în același plan (fig. 22.6); centrul de simetrie al moleculei coincide cu mijlocul legăturii duble  $C = C$ . Toate vibrațiile moleculei se împart în vibrații care au loc în planul moleculei, *vibrații plane*, și în vibrații care se fac perpendicular pe planul moleculei, *vibrații neplane*. În cazul alegerii planului moleculei drept plan  $\sigma^{(x)}$ , vibrațiile plane, fiind simetrice față de acest plan, trebuie să aparțină la tipurile de simetrie  $A_g, B_{1g}, B_{2u}$  și  $B_{3u}$ , iar vibrațiile neplane, fiind antisimetrice față de el, la tipurile de simetrie  $A_u, B_{1u}, B_{2g}$  și  $B_{3g}$ .

Se poate determina simetria tuturor tipurilor de deplasări independente posibile și să se găsească coordonatele de simetrie corespunzătoare. Cu acest prilej se determină de asemenea numărul vibrațiilor corespunzătoare fiecărui tip de simetrie. Molecula de etilenă are  $3N - 6 = 3 \cdot 6 - 6 = 12$  grade de libertate de vibrație, dintre care nouă corespund vibrațiilor plane, iar trei celor neplane; deplasările celor 12 tipuri posibile sînt arătate în figura 22.7; pentru vibrațiile neplane cu semnele  $+$  și  $-$  sînt arătate deplasările pozitive și negative ale atomilor în lungul axei  $x$ . În cazul vibrațiilor normale reale se produc simultan diverse deplasări de un anumit tip de simetrie, după cum în cazul moleculei de tipul  $H_2O$  variază simultan coordonatele  $q_1$  și  $q_2$  ( $q_1 = q_2 = q_3$ ) și  $\alpha$  ( $\alpha = \alpha_2$ ) (vezi mai sus, p. 774).

În total, celor 12 tipuri posibile de deplasări le corespund trei vibrații  $A_g$ , cîte două vibrații  $B_{1g}, B_{2u}$  și  $B_{3u}$  și cîte o singură vibrație  $A_u, B_{1u}$  și  $B_{2g}$ .

Pentru vibrațiile plane, drept coordonate naturale introducăm variația  $Q$  a legăturii duble  $C = C$ , variațiile  $q_1, q_2, q_3, q_4$  ale legăturilor  $C-H$ , variațiile  $\alpha_{12}$  și  $\alpha_{34}$  ale unghiurilor  $H-C-H$  și variațiile  $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4$  ale unghiurilor  $C-C-H$ . Numărul acestor coordonate este 11,

\* Acest lucru este legat de faptul că momentul de dipol este un vector polar, care își schimbă semnul la inversiune, momentul magnetic este un vector axial, care nu-și schimbă semnul, iar tensorul de polarizabilitate (și momentul de cvadripol) un tensor de ordinul doi, care nici el nu-și schimbă semnul.

însă dintre ele independente nu sînt decît nouă, deoarece există două condiții suplimentare, evidente din schiță (fig. 22.6),

$$\alpha_{12} + \beta_1 + \beta_2 = 0, \quad \alpha_{34} + \beta_3 + \beta_4 = 0. \quad (22.19)$$

Variația legăturii  $C=C$ , care se bucură de o simetrie proprie (vezi § 18.2, p. 606)  $D_{2h}$ , se încadrează în tipul de simetrie  $A_{1g}$ , corespunzător vibrațiilor total simetrice. Variațiile celor două

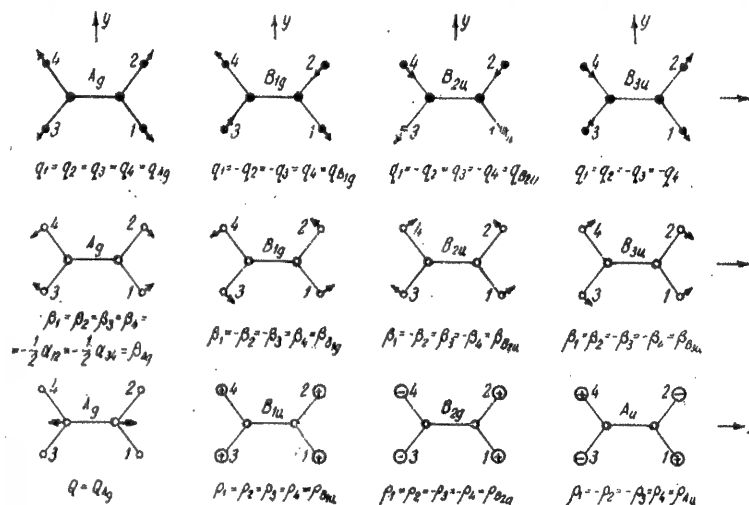


Fig. 22.7. — Tipurile de deplasări și coordonatele de simetrie pentru molecula de etilenă.

unghiuri  $H-C-H$ , care se bucură de simetrie proprie  $C_{2v}$  (cu axa de simetrie  $z$ ), adică variații care nu se schimbă în urma aplicării operațiilor  $C_2^{(z)}, \sigma^{(xz)}$  și  $\sigma^{(yz)}$ , se încadrează în tipurile de simetrie  $A_g$  și  $B_{2u}$  (vezi în tabela 22.2 rîndurile pentru care, în dreptul operațiilor  $C_2^{(z)}, \sigma^{(xz)}$  și  $\sigma^{(yz)}$  stau factorii  $+1$ ). Variațiile celor patru legături  $C-H$ , care se bucură de simetria proprie  $C_s$  (în raport cu planul  $\sigma^{(xy)}$ ), adică care nu se schimbă în urma aplicării operației  $\sigma^{(xy)}$ , aparțin tipurilor de simetrie  $A_g, B_{1g}, B_{2u}$  și  $B_{3u}$  (vezi în tabela 22.2 rîndurile pentru care în dreptul operației  $\sigma^{(xy)}$  stă factorul  $+1$ ). Pentru variațiile celor patru unghiuri  $C-C-H$  (simetria proprie  $C_s$ ) se obțin aceleași tipuri de simetrie  $A_g, B_{1g}, B_{2u}$  și  $B_{3u}$ , însă în virtutea condițiilor (22.19), pentru tipurile de simetrie  $A_g$  și  $B_{2u}$ ,  $\beta_1 = \beta_2 = -\frac{1}{2}\alpha_{12}$  și  $\beta_3 = \beta_4 = -\frac{1}{2}\alpha_{34}$  și deplasările corespunzătoare coincid cu deplasările  $\alpha_{12} = \alpha_{34}$  (pentru  $A_g$ ) și  $\alpha_{12} = -\alpha_{34}$  (pentru  $B_{2u}$ ). În felul acesta rămîn deplasările independente de tipul  $B_{1g}$  și  $B_{3u}$ .

Ca rezultat am obținut toate cele nouă tipuri de deplasări pentru vibrațiile plane.

Pentru vibrațiile neplane este suficient să analizăm unghiurile  $\rho$  de ieșire a legăturilor  $C-H$  din planul moleculei (lucru care s-a și indicat cu semnele  $+$  și  $-$ , în funcție de semnul deplasărilor  $\delta$  ale atomilor  $H$  după axa  $x$  și, prin urmare, de semnul unghiurilor  $\rho = \frac{\delta}{\rho_{CH}}$ , unde  $\rho_{CH}$  este lungimea legăturii  $C-H$ ). asemenea vibrații pot corespunde la patru tipuri de simetrie:  $B_{1u}(\rho_1 = \rho_2 = \rho_3 = \rho_4)$ ,  $A_u(\rho_1 = -\rho_2 = -\rho_3 = \rho_4)$ ,  $B_{2g}(\rho_1 = \rho_2 = -\rho_3 = -\rho_4)$  și



$B_{3g}$  ( $\rho_1 = -\rho_2 = \rho_3 = -\rho_4$ ), însă deplasările de ultimul tip ( $B_{3g}$ ) nu corespund vibrației; ci rotației în jurul axei  $z$  (în jurul legăturii  $C = C$ ), și de aceea ele nu trebuie luate în considerare. În felul acesta, pentru vibrațiile neplane obținem trei tipuri de deplasări.

Relațiile dintre coordonatele naturale și coordonatele de simetrie pentru toate tipurile de deplasări sunt indicate în figura 22.7.

În conformitate cu numărul vibrațiilor de fiecare tip de simetrie, la rezolvarea problemei privind vibrațiile plane se obține o ecuație de gradul al treilea și trei ecuații de gradul al doilea. Pentru vibrațiile neplane se obțin trei ecuații de gradul întâi, adică pentru gradele de libertate respective problema se rezolvă dintr-o dată.

## § 22.3. VIBRAȚII DUBLE ȘI TRIPLU DEGENERATE

În cazul moleculelor a căror configurație de echilibru are axe de simetrie de ordin  $n \geq 3$  și face parte din categoria grupurilor punctuale cu simetrie medie și înaltă, clasificarea vibrațiilor după tipurile de simetrie este mai complicată decât în cazul în care asemenea axe lipsesc. În aceste cazuri, așa cum s-a menționat la începutul capitolului (vezi p. 771), există tipuri de simetrie cărora le corespund vibrații degenerate, și anume vibrații dublu degenerate, în cazul existenței unei axe de simetrie preferențiale de ordin  $n \geq 3$ , și dublu și triplu degenerate, în cazul existenței citorva axelor de simetrie de ordin  $n \geq 3$ . În acest paragraf vom discuta exemple de vibrații dublu și triplu degenerate, pentru ca mai târziu să efectuăm o clasificare completă a vibrațiilor după tipurile de simetrie.

Exemplul cel mai simplu de vibrații dublu degenerate îl oferă vibrațiile de deformare ale moleculei  $CO_2$ . Am discutat mai înainte vibrațiile de valență (simetrică și antisimetrică) ale acestei molecule, care se produc de-a lungul axei moleculei și sunt nedegenerate (vezi p. 723 și fig. 21.1). Deplasările și coordonatele de simetrie corespunzătoare,  $q_1 = q_2 = q_3$  și  $q_1 = -q_2 = q_3$ , nu se schimbă la o rotație în jurul axei cu un unghi arbitrar  $\varphi$ , în particular cu un unghi de  $180^\circ$  (adică la aplicarea operației de simetrie  $C_2$ ); la o oglindire în centru, coordonata  $q_3$  își păstrează semnul, adică este pară, iar coordonata  $q_2$  își schimbă semnul, adică este impară. În conformitate cu notațiile introduse în paragraful precedent, vibrațiile în cauză aparțin tipurilor de simetrie  $A_g$  și  $A_u$ . Dimpotrivă, în cazul unei vibrații de deformare, atomii se mișcă perpendicular pe axa moleculei (fig. 22.8 a), ceea ce duce la o încovoiere a moleculei. Se vede imediat că deplasările își schimbă semnul în cazul unei rotații  $C_2$  cu  $180^\circ$  în jurul axei moleculei și schimbă semnul în cazul unei oglindiri în centrul de simetrie și într-un plan (axa  $z$ ), cum și în cazul unei oglindiri în centrul de simetrie și într-un plan care trece prin axa moleculei și este perpendicular pe planul vibrațiilor.

Particularitatea cea mai importantă a vibrațiilor de deformare ale moleculei  $CO_2$  constă în aceea că ele se pot produce în orice plan care trece prin axa moleculei (vezi fig. 22.8 b). Analizând pentru simplitate deplasarea atomului C față de atomii O, o vom descompune în deplasări după două direcții perpendiculare între ele (axele  $x$  și  $y$ ). În felul acesta, vibrația care are loc într-un plan oarecare ce trece prin axa moleculei se descompune în două vibrații independente, care au loc în planele  $xz$  și  $yz$ , fapt care corespunde la două grade de libertate. Tocmai de aceea molecula  $CO_2$  are

patru și nu trei grade de libertate de vibrație: două grade de libertate ale vibrațiilor de valență și două grade de libertate ale vibrațiilor de deformare. Cum, în virtutea simetriei axiale, frecvența vibrațiilor nu poate depinde de planul în care acestea au loc, vibrațiile de deformare sunt dublu

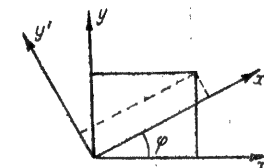
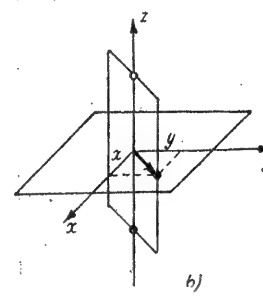
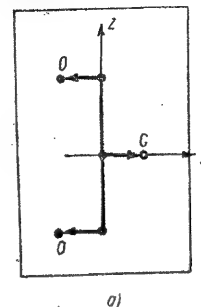


Fig. 22.8. — Vibrațiile dublu degenerate ale moleculei: a — vibrație în planul  $yz$ ; b — vibrație într-un plan oarecare.

Fig. 22.9. — Transformarea deplasărilor atomului cu ocazia unei rotiri în jurul axei moleculei.

degenerate; vibrațiile independente din cele două plane perpendiculare între ele se produc cu aceeași frecvență.

Să analizăm acum în ce mod se transformă coordonatele de vibrație la aplicarea operațiilor de simetrie. Vom introduce drept coordonate de vibrație independente deplasările  $x$  și  $y$  ale atomului C de-a lungul axelor respective (vezi figura 22.8 b și fig. 22.9).

Cu ocazia rotației  $C_\varphi$  în jurul axei moleculei cu un unghi  $\varphi$ , coordonatele  $x$  și  $y$  se transformă după binecunoscuta lege

$$\begin{cases} x' = C_\varphi x = x \cos \varphi + y \sin \varphi, \\ y' = C_\varphi y = -x \sin \varphi + y \cos \varphi. \end{cases} \quad (22.20)$$

Invers,

$$\begin{cases} x = x' \cos \varphi - y' \sin \varphi, \\ y = x' \sin \varphi + y' \cos \varphi. \end{cases} \quad (22.21)$$

În felul acesta, cu ocazia rotației cu un unghi oarecare, coordonatele de vibrație se transformă una în alta, în particular, la o rotație  $C_4$ , cu un unghi  $\varphi = \frac{\pi}{2} = 90^\circ$   $x' = C_4 x = y$ ,  $y' = C_4 y = -x$ , adică  $x$  și  $y$  se transformă unul într-altul.

Degenerarea este legată tocmai de faptul că nu se pot separa coordonatele de vibrație corespunzătoare diverselor grade de libertate care, în urma aplicării operațiilor de simetrie, să se transforme independent una față de alta. Gradul de degenerescență este egal cu numărul coordonatelor esențialmente legate între ele. În cazul considerat avem două coordonate esențialmente legate între ele și, ca urmare, se obține o dublă degenerare.



În cazul grupurilor abeliene, ale căror elemente comută toate între ele, coordonatele pot fi totdeauna alese în așa fel încât la oricare operații de simetrie ele să se transforme una într-alta (pînă la un factor constant egal în valoare absolută cu unitatea) și degenerarea să nu aibă loc. În cazul grupurilor neabeliene, aceasta nu se poate face și totdeauna există ansambluri de coordonate legate între ele, fapt care conduce la degenerare. Pentru grupurile de simetrie de coordonate legate între ele, discutate în paragraful precedent, și care sînt abeliene, vibrațiile tuturor tipurilor de joasă, discutate în paragraful precedent, și care sînt abeliene, vibrațiile tuturor tipurilor de joasă, simetrie sînt nedegenerate (vezi, de exemplu, pentru cazul grupului  $C_{2v}$  transformările (22.14); coordonatele  $q_s$  și  $q_a$  se transformă una într-alta pînă la semn).

Din punctul de vedere al teoriei grupurilor, transformările liniare ale coordonatelor de vibrație formează cu ocazia operațiilor de simetrie reprezentarea grupului punctual căruia îi aparține moleculă. Așa cum s-a indicat în capitolul 3 (vezi p. 93), prin reprezentarea grupului se înțelege ansamblul transformărilor liniare corespunzătoare elementelor acestui grup, iar numărul mărimilor care se transformă între ele determină dimensiunea reprezentării\*. În cazul considerat de transformare a coordonatelor  $x$  și  $y$  avem o reprezentare bidimensională, care se poate scrie sub o formă analogă cu (3.51):

$$\begin{array}{c|cccccc} \text{operațiile grupului} & C_1 & C_\varphi & S_\varphi & i & \sigma_v & C_2 \\ \hline \text{matricele transformării} & \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix} & \begin{vmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi \\ -\sin \varphi & \cos \varphi \end{vmatrix} & \begin{vmatrix} -\cos \varphi & \sin \varphi \\ \sin \varphi & \cos \varphi \end{vmatrix} & \begin{vmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix} & \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix} & \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix} \end{array} \quad (22.22)$$

Aici s-au introdus matricele transformărilor, ținându-se seama că pentru molecula  $CO_2$  avem grupul simetrie  $D_{\infty h}$ , care include inversiunea  $i$ , ogîndirile în planele verticale  $\sigma_v$ \*\* avem grupul simetrie  $D_{\infty h}$ , care include inversiunea  $i$ , ogîndirile în planele verticale  $\sigma_v$  în jurul axelor orizontale de rotație însoțite de ogîndiri  $S_\varphi = \sigma_h C_\varphi$  și rotațiile  $C_2 = \sigma_h \sigma_v$  în jurul axelor orizontale de ordinul doi; pentru ultimele două operații se obțin aceleași matrice ca pentru  $C_\varphi$  și respectiv,  $\sigma_v$ , ca urmare a faptului că operația  $\sigma_h$  nu modifică coordonatele  $x$  și  $y$ .

Matricele (22.22) constituie o reprezentare bidimensională a grupului  $D_{\infty h}$ , care este o reprezentare ireductibilă (vezi p. 93); această reprezentare nu poate fi redusă printr-o altă alegere a coordonatelor de vibrație la un ansamblu de două reprezentări monodimensionale așa fel încît fiecare coordonată să se transforme în ea însăși. Ireductibilitatea reprezentării (22.22) determină tocmai dubla degenerare a vibrațiilor: coordonatelor echipotente  $x$  și  $y$ , indisolubil legate între ele, le corespund frecvențe de vibrație egale. Reprezentarea (22.22) determină tipul de simetrie dublu degenerat.

De ireductibilitatea reprezentării (22.22) ne putem convinge dacă introducem în locul coordonatelor de vibrație  $x$  și  $y$  combinațiile lor liniare  $x + iy$  și  $x - iy$ , care în acest caz au un sens simplu, și anume  $x \pm iy$  dă o suprapunere între vibrația de-a lungul axei  $x$  și vibrație de-a lungul axei  $y$ , deplasată ca fază cu  $\pm \frac{\pi}{2}$  (pentru  $x = x_0 e^{i\omega t}$  și  $y = y_0 e^{i\omega t}$  avem  $x \pm iy =$

$$= y_0 e^{\pm i \frac{\pi}{2}} e^{i\omega t} = y_0 e^{i(\omega t \pm \frac{\pi}{2})}, \text{ vezi nota de la p. 139). În conformitate cu (22.20), } x' + iy' = x \cos \varphi + y \sin \varphi + i(-x \sin \varphi + y \cos \varphi) = x(\cos \varphi - i \sin \varphi) + y(\sin \varphi + i \cos \varphi) = x(\cos \varphi - i \sin \varphi) + iy(\cos \varphi - i \sin \varphi) \text{ de unde, în baza relației } \cos \varphi - i \sin \varphi = e^{-i\varphi}, \text{ obținem } x' + iy' = e^{-i\varphi}(x + iy); \text{ în mod analog } x' - iy' = e^{i\varphi}(x - iy). \text{ În felul acesta, coordonatele } x + iy \text{ și } x - iy \text{ se transformă cu ocazia operației } C_\varphi \text{ una într-alta pînă la factorii } e^{-i\varphi} \text{ și } e^{i\varphi}, \text{ egali în valoare absolută cu unitatea, iar matricea coeficienților de transformare este de forma } \begin{vmatrix} e^{-i\varphi} & 0 \\ 0 & e^{i\varphi} \end{vmatrix}. \text{ Pentru operațiile } C_1 \text{ și } i \text{ se obțin vechile matrice, însă pentru ope-}$$

\* În capitolul 3 s-au transformat liniar funcțiile de undă; aici analizăm transformările liniare de coordonate, însă, din punctul de vedere al teoriei grupurilor, aceasta nu prezintă nici o importanță.

\*\* Matricea  $\begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix}$  corespunde ogîndirii  $\sigma_v^{(y)}$  în planul  $xz$  pentru care

$$\begin{aligned} x' &= x = 1 \cdot x + 0 \cdot y, \\ y' &= -y = 0 \cdot x - 1 \cdot y. \end{aligned}$$

rația de ogîndire  $\sigma_v$  rezultatul este altul. la o ogîndire în planul  $xz$  ( $x' = x$ ,  $y' = -y$ ) și o rotație în jurul axei  $x$  cu  $180^\circ$

$$\begin{aligned} x' + iy' &= \sigma_v(x + iy) = x - iy = 0(x + iy) + 1(x - iy), \\ x' - iy' &= \sigma_v(x - iy) = x + iy = 1(x + iy) + 0(x - iy), \end{aligned} \quad (22.23)$$

adică coordonatele  $x + iy$  și  $x - iy$  se transformă una într-alta și matricea transformării este de forma  $\begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}$ . În locul reprezentării (22.22) obținem o nouă reprezentare:

$$\begin{array}{c|cccccc} \text{operațiile grupului} & C_1 & C_\varphi & S_\varphi & i & \sigma_v & C_2 \\ \hline \text{matricele transformării} & \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix} & \begin{vmatrix} e^{-i\varphi} & 0 \\ 0 & e^{i\varphi} \end{vmatrix} & \begin{vmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix} & \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix} & \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix} & \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix} \end{array} \quad (22.24)$$

În felul acesta, coordonatele  $x + iy$  și  $x - iy$  se transformă una prin cealaltă și nu numai una într-alta, adică coordonatele de vibrație într-adevăr nu se pot separa; aceasta înseamnă că reprezentarea este ireductibilă.

Menționăm că pentru grupul  $C_{\infty}$  din care lipsesc operațiile  $\sigma_v$  și  $C_2$ ,  $x + iy$  și  $x - iy$  se transformă independent una față de alta. Obținem două reprezentări unidimensionale:

$$\begin{array}{c|cc} \text{operațiile grupului} & C_1 & C_\varphi \\ \hline \text{transformările pentru} & & \\ x + iy & 1 & e^{-i\varphi} \\ \text{transformarea pentru} & & \\ x - iy & 1 & e^{i\varphi} \end{array} \quad (22.25)$$

Însă, deși aceste reprezentări sînt independente, ele sînt totuși complex-conjugate. Frecvențele de vibrație ale coordonatelor complex-conjugate  $x + iy$  și  $x - iy$  sînt, ca și înainte, egale. Pentru grupul abelian  $C_{\infty}$ , coordonatele  $x + iy$  și  $x - iy$  constituie un exemplu de degenerare distinctă a coordonatelor (spre deosebire de degenerarea concomitentă a coordonatelor), despre care s-a vorbit în § 18.4 (p. 615). În cazul moleculelor liniare, care totdeauna au plane de simetrie  $\sigma_v$  care condiționează degenerarea concomitentă, degenerarea distinctă a vibrațiilor nu are loc, însă ea se obține pentru molecule ale căror configurații de echilibru se bucură de simetria  $C_n$  sau  $C_{nh}$  ( $n \geq 3$ ).

Principala caracteristică a transformărilor coordonatelor cu ocazia aplicării operațiilor de simetrie și a reprezentărilor grupului corespunzător sînt caracteristicile (vezi sfîrșitul § 3.4, p. 95), sumele elementelor diagonale ale matricelor de transformare.

Pentru matricele reprezentării (22.22), caracteristicile sînt

$$\chi(C_1) = 2, \chi(C_\varphi) = \chi(S_\varphi) = 2 \cos \varphi, \chi(i) = -2, \chi(\sigma_v) = \chi(C_2) = 0. \quad (22.26)$$

Caracteristicile nu depind de alegerea coordonatelor inițiale\*. În particular, cu ocazia trecerii de la coordonatele  $x, y$  la coordonatele  $x + iy, x - iy$ , caracteristicile nu se modifică, lucru ce se vede din (22.22) și (22.24). O altă proprietate importantă a caracterelor constă în aceea că ele sînt aceleași pentru operații de simetrie aparținînd aceleiași clase (vezi § 18.4, p. 622), în particular pentru operațiile  $C_\varphi$  și  $C_{-\varphi}$  care aparțin aceleiași clase (în cazul existenței planelor  $\sigma_v$ ) (vezi (22.26)). De aceea de obicei se indică caracterul o dată pentru toate operațiile care fac parte dintr-o anumită clasă. În cazul grupului  $D_{\infty h}$ , pentru tipurile de simetrie dublu degenerate avem următorul ansamblu de caractere:

$$\begin{array}{c|cccccc} \text{clasa operațiilor} & C_1 & C_\varphi & S_\varphi & i & \sigma_v & C_2 \\ \hline \text{caracterul} & 2 & 2 \cos \varphi & 2 \cos \varphi & -2 & 0 & 0. \end{array} \quad (22.27)$$

\* În cazul transformării funcțiilor de undă, (vezi p. 92) — de alegerea sistemului acestor funcții.

O asemenea tabelă de caractere determină reprezentarea ireductibilă corespunzătoare și, prin urmare, tipul de simetrie. Tabelele 22.1 și 22.2, referitoare la tipurile de simetrie pentru grupurile  $C_{2v}$  și  $D_{2h}$ , sînt tabele de caractere ale unor reprezentări unidimensionale, în baza cărora se transformă coordonatele de vibrație în cazul grupurilor de simetrie inferioară; în aceste cazuri foarte simple, coeficienții cu care se înmulțesc coordonatele de vibrație cu ocazia aplicării operațiilor de simetrie sînt matrice unidimensionale, ale căror caractere coincid cu

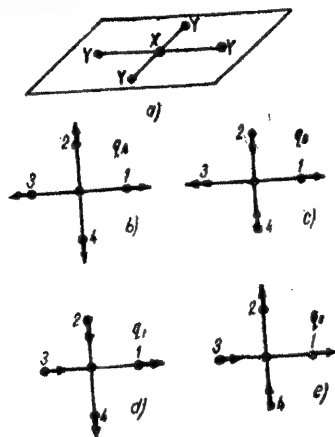


Fig. 22.10. — Vibrațiile de valență plane ale moleculei de tip XY<sub>4</sub>: a — configurația de echilibru a moleculei; b — deplasări simetrice; c — deplasări antisimetrice; d, e — deplasări dublu degenerate.

coeficienții corespunzători. Matrice unidimensionale avem și în exemplul (22.25), cînd caracterele a două reprezentări, formate prin transformările coordonatelor  $x + iy$  și  $x - iy$  complex-conjugate, sînt și ele complex-conjugate.

Diverselor reprezentări ireductibile le corespund și diverse ansambluri de caractere. Caracterele prezintă și o serie de alte proprietăți importante, asupra cărora însă nu avem posibilitatea să ne oprim aci (vezi, de exemplu, [137], § 20).

Un alt exemplu de vibrații dublu degenerate îl oferă vibrațiile plane de valență ale moleculei de tip XY<sub>4</sub> (fig. 22.10 a) \* care are simetria  $D_{4h}$ . Pentru variațiile lungimilor celor patru legături X—Y putem introduce coordonatele de simetrie (fig. 22.10 b, c, d, e)

$$\left. \begin{aligned} q_1 &= q_2 = q_3 = q_4 = q_A, \\ q_1 &= -q_2 = -q_3 = -q_4 = q_B, \\ q_1 &= -q_2 = -q_3 = q_4 = q_I, \\ q_1 &= q_2 = -q_3 = -q_4 = q_{II}. \end{aligned} \right\} \quad (22.28)$$

\* Din această categorie trebuie să facă parte ionul  $(\text{PtCl}_4)^{-}$ ; deși acest caz se întâlnește practic rar, tratarea lui prezintă totuși interes din punct de vedere metodic ca urmare a simplității lui.

Coordonata  $q_A$  nu se modifică oricare ar fi operațiile de simetrie, coordonata  $q_B$  își schimbă semnul la o rotație  $C_4$  cu 90°, coordonatele  $q_I$  și  $q_{II}$ , așa cum se poate ușor vedea, se transformă cu ocazia acestei operații una în-alta, și anume (vezi fig. 22.10 d și e):

$$\left. \begin{aligned} q'_I &= C_4 q_I = q_{II}, \\ q'_{II} &= C_4 q_{II} = -q_I. \end{aligned} \right\} \quad (22.29)$$

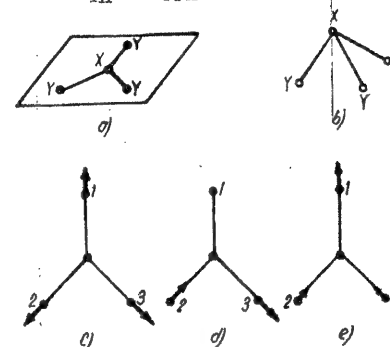


Fig. 22.11. — Vibrațiile de valență ale unei molecule de tip XY<sub>3</sub>: a — configurația de echilibru a unei molecule plane; b — configurația de echilibru a unei molecule piramidale; c — deplasări total simetrice; d, e — deplasări dublu degenerate.

Cu ocazia rotației  $C_2$  cu 180°, ele schimbă semnul, lucru ce se poate ușor obține repetind operația  $C_4$  de două ori ( $C_4^2 = C_2$ ) și urmărind figura. Este evident că deplasărilor reprezentate în figura 22.10 d și e le corespund aceleași frecvențe de vibrație, în perfect acord cu faptul că coordonatele de simetrie  $q_I$  și  $q_{II}$  se transformă concomitent. În felul acesta, în cazul de față, celor patru coordonate  $q_A$ ,  $q_B$ ,  $q_I$  și  $q_{II}$  le corespund o vibrație aparținînd tipului de simetrie nedegenerată A (vibrație total simetrică), o vibrație aparținînd tipului de simetrie nedegenerată B (antisimetrică în raport cu axa  $C_4$ ) și o vibrație aparținînd tipului de simetrie dublu degenerate, notată, de obicei, cu E.

Un caz mai complicat îl oferă vibrațiile moleculelor de tipul XY<sub>3</sub>, plană (grupul  $D_{3h}$ , fig. 22.11 a) sau piramidală (grupul  $C_{3v}$ , fig. 22.11 b), exemplul concret oferindu-l molecula de amoniac NH<sub>3</sub>.

Pentru variațiile lungimilor celor trei legături echivalente  $q_1$ ,  $q_2$ ,  $q_3$  se pot introduce coordonatele de simetrie (vezi fig. 22.11 c, d, e)

$$\left. \begin{aligned} q_1 &= q_2 = q_3 = q_A, \\ q_1 &= 0, \quad q_2 = -q_3 = q_I, \\ \frac{q_1}{2} &= -q_2 = -q_3 = q_{II}. \end{aligned} \right\} \quad (22.30)$$

Coordonata  $q_A$  nu se modifică oricare ar fi operațiile de simetrie aplicate și corespunde vibrațiilor total simetrice; coordonatele  $q_I$  și  $q_{II}$  se transformă cu prilejul operațiilor de simetrie după o reprezentare ireductibilă bidimensională; așa cum se poate arăta [55], lor le corespund frecvențe de vibrație egale. În felul acesta avem vibrații dublu degenerate care diferă prin forma lor; pentru una dintre vibrații variază în sens opus ( $q_2 = -q_3$ ) numai două legături, iar pentru celălalt caz toate cele trei, și anume cu amplitudini diferite. Vom analiza mai în amănunt în paragraful următor problema privind tipurile de simetrie pentru grupul  $C_{3v}$  (vezi p. 790 și tabela 22.3).

Până în prezent am analizat exemple de vibrații dublu degenerate. Drept exemplu de vibrații triplu degenerate pot servi vibrațiile de valență ale moleculei de metan,  $CH_4$ , care se bucură de simetria  $T_d$  (vezi § 18.5, p. 626). Pentru variațiile lungimilor celor patru legături C—H putem introduce coordonatele de simetrie (fig. 22.12 a, b, c, d):

$$\left. \begin{aligned} q_I &= q_2 = q_3 = q_4 = q_A, \\ q_I &= q_2 = -q_3 = -q_4 = q_I, \\ q_I &= -q_2 = q_3 = -q_4 = q_{II}, \\ q_I &= -q_2 = -q_3 = q_4 = q_{III}. \end{aligned} \right\} \quad (22.31)$$

Coordonata  $q_A$  nu se modifică la aplicarea diverselor operații de simetrie și corespunde, ca și în cazul moleculei plane de tip  $XY_4$  (vezi (22.28)), vibrațiilor total simetrice. Așa cum se poate ușor vedea, cu ocazia operațiilor de simetrie, coordonatele  $q_I$ ,  $q_{II}$ ,  $q_{III}$  se transformă una într-alta sau identic. De exemplu, cu ocazia rotației  $C_3^{(1)}$  cu  $120^\circ$  în jurul unei axe de ordinul trei care trece prin atomul 1, atomul 2 ocupă locul atomului 3, atomul 3 ocupă locul atomului 4 și atomul 4 ocupă locul atomului 2 și avem

$$q'_I = q_{II}, q'_{II} = q_{III}, q'_{III} = q_I. \quad (22.32)$$

Cu ocazia rotației  $C_2^{(2)}$  cu  $180^\circ$  în jurul axei  $x$ , își schimbă locurile atomii 1 și 2 și atomii 3 și 4:

$$q'_I = q_I, q'_{II} = -q_{II}, q'_{III} = -q_{III}. \quad (22.33)$$

Deplasările corespunzătoare coordonatelor de simetrie  $q_I$ ,  $q_{II}$ ,  $q_{III}$  sînt așezate în același mod față de axele  $x$ ,  $y$  și, respectiv,  $z$ : de-a lungul axei date cele două legături din față se lungesc, în timp ce cele două legături din spate se scurtează (fig. 22.12 b, c, d).

Este clar că celor trei tipuri de deplasare le corespund frecvențe egale, adică avem o vibrație triplu degenerată.

Menționăm că legea de transformare a coordonatelor de simetrie  $q_I$ ,  $q_{II}$ ,  $q_{III}$  coincide cu legea de transformare a coordonatelor  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . De exemplu, cu ocazia rotației  $C_3^{(1)}$ , axa  $x$  ocupă locul axei  $y$ , axa  $y$  ocupă locul axei  $z$  și axa  $z$  ocupă locul axei  $x$ , adică

$$x' = y, y' = z, z' = x, \quad (22.34)$$

iar cu ocazia rotației  $C_2^{(2)}$

$$x' = x, y' = -y, z' = -z, \quad (22.35)$$

în conformitate cu (22.32) și (22.33).

Caracterele vibrațiilor triplu degenerate de felul celor discutate pot fi ușor determinate pentru toate cele cinci clase posibile de operații de simetrie aparținând grupului  $T_d$  (vezi (18.28)).

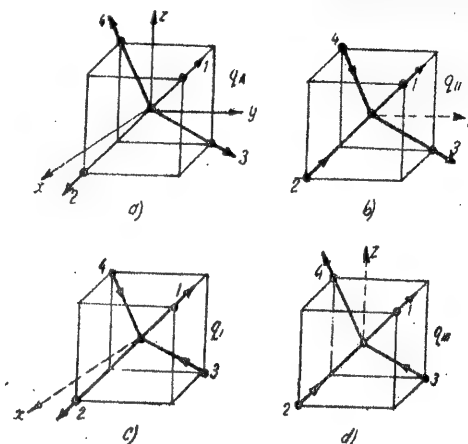


Fig. 22.12. — Vibrațiile de valență ale moleculei de metan: a — deplasări total simetrice; b, c, d — deplasări triplu degenerate.

Cu ocazia rotațiilor  $C_3$ , toate coordonatele își schimbă locurile și  $\chi(C_3) = 0$ . Cu ocazia rotațiilor  $C_2$  în jurul axelor  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , coordonatele se transformă identic: una dintre coordonate își păstrează semnul, iar două coordonate și-l schimbă (vezi (22.33)), prin urmare  $\chi(C_2) = -1$ . Cu ocazia rotațiilor  $S_4$  în jurul axelor  $x$ ,  $y$ ,  $z$  însoțite de oglindire, una dintre coordonate își schimbă semnul, iar alte două se transformă una într-alta; de aceea iarăși avem  $\chi(S_4) = -1$ . Cu ocazia oglinzilor  $\sigma_d$  în plane diagonale care trec prin fețe opuse, una dintre coordonate se transformă în ea însăși, păstrînd semnul, iar celelalte două se transformă una într-alta și  $\chi(\sigma_d) = 1$ . În sfîrșit, pentru operația identică  $C_1$ ,  $\chi(C_1) = 3$ .

În felul acesta avem următorul ansamblu de caractere pentru vibrațiile triplu degenerate și pentru coordonatele  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , însăși:

operațiile de simetrie ...	$C_1$	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$	
caractere .....	3	0	-1	1	-1	(22.36)

(22.36) constituie încă un exemplu de caracteristică a tipului de simetrie cu ajutorul cunoașterii ansamblului de caractere care determină legea de transformare a coordonatelor de simetrie la aplicarea diverselor operații de simetrie.

Exemplele tratate arată modul în care apariția vibrațiilor degenerate este legată de proprietățile de simetrie ale moleculei de apartenența configurației ei de echilibru la grupul de simetrie de un anumit tip.

## § 22.4. TIPURILE DE SIMETRIE PENTRU MOLECULE CARE FAC PARTE DIN GRUPURILE PUNCTUALE DE SIMETRIE MEDIE ȘI ÎNALTĂ

Acum putem urmări care anume tipuri de simetrie ale vibrațiilor, nedegenerate și degenerate, sînt posibile pentru diversele grupuri cu axe de simetrie de ordin  $n \geq 3$ .

În primul rînd se poate determina pentru un grup dat numărul total al diverselor tipuri de simetrie, cum și numărul tipurilor de simetrie pentru fiecare grad de degenerescență.

Așa cum se poate arăta [59], [137], pentru oricare grup numărul total al tipurilor de simetrie este egal cu numărul  $r$  al claselor operațiilor de simetrie. Așa cum am văzut în capitolul 18 (p. 623), pentru grupurile abeliene numărul claselor  $r$  este egal cu ordinul  $h$  al grupului și de aici decurge rezultatul formulat în § 22.2 (p. 779) pentru grupurile de simetrie joasă, conform căruia numărul tipurilor de simetrie este egal cu ordinul  $h$  al grupului. Pentru grupurile neabeliene, numărul claselor este mai mic decît ordinul grupului și de aceea numărul tipurilor de simetrie este totdeauna mai mic decît ordinul grupului.

Există o formulă generală care permite să se determine pentru un grup dat numărul tipurilor de simetrie cu diverse grade de degenerescență. Să presupunem că gradul de degenerescență al celui de al  $i$ -lea tip de simetrie este  $h_i$  ( $i = 1, 2, \dots, r$ , unde  $r$  este numărul claselor). Atunci ordinul grupului este

$$h = h_1^2 + h_2^2 + \dots + h_r^2 = \sum_{i=1}^r h_i^2, \quad (22.37)$$

adică ordinul grupului este egal cu suma pătratelor gradelor de degenerescență ale tuturor tipurilor de simetrie posibile. Dezvoltarea (22.37) a ordinului grupului într-o sumă de  $r$  pătrate este totdeauna unică. Pentru grupurile abeliene, toți  $h_i$  sînt egali cu unitatea și  $h$  este pur și simplu egal cu suma a  $h$  unități.

Să ilustrăm formula (22.37) pe exemple concrete.

Pentru grupul  $C_{3v}$  de ordinul  $h = 6$ , în conformitate cu (18.24), operațiile de simetrie se împart în trei clase. Prin urmare, 6 trebuie descompus într-o sumă de trei pătrate, ceea ce dă

$$6 = 1^2 + 1^2 + 2^2 = 1 + 1 + 4, \quad (22.38)$$

adică se obțin două tipuri de simetrie de vibrații nedegenerate și un tip de simetrie de vibrații degenerate.

Pentru un grup mai complicat,  $T_d$ , de ordinul  $h = 24$ , în conformitate cu (18.28), operațiile de simetrie se împart în cinci clase. Prin urmare 24 trebuie descompus într-o sumă de cinci pătrate, ceea ce dă

$$24 = 1^2 + 1^2 + 2^2 + 3^2 + 3^2 = 1 + 1 + 4 + 9 + 9, \quad (22.39)$$

adică se obțin două tipuri de simetrie de vibrații nedegenerate, un tip de

simetrie de vibrații dublu degenerate și două tipuri de simetrie de vibrații triplu degenerate.

Se obișnuiește să se noteze tipurile de simetrie nedegenerate, ca și în cazul grupurilor cu simetrie joasă, cu literele  $A$  și  $B$ , tipurile de simetrie dublu degenerate cu litera  $E$  și tipurile de simetrie triplu degenerate cu litera  $F$ . Pentru grupurile de simetrie medie, care conțin operații de rotație în jurul unei axe preferențiale de simetrie  $C_n$  de ordin  $n \geq 3$ ,  $A$  simbolizează tipurile nedegenerate de simetrie pentru care coordonata de vibrație nu se schimbă cu ocazia rotațiilor în jurul acestei axe, iar  $B$  tipurile de simetrie nedegenerate pentru care această coordonată schimbă semnul la aplicarea operației  $C_n^*$ . Diversele tipuri de simetrie de un anumit gen ( $A, B, E, F$ ), atunci cînd ele sînt mai multe, se notează cu indici suplimentari: se folosesc astfel literele  $g$  și  $u$  (pentru tipurile de simetrie pare și impare), semnele prim și secund (pentru indicarea comportării față de oglindirea în planul  $\sigma_h$  perpendicular pe axa preferențială) sau cifre (de exemplu 1, 2 pentru a deosebi două tipuri de simetrie față de o anumită rotație în jurul axei  $C_2$  perpendiculară pe axa preferențială, sau față de oglindirea în planul  $\sigma_v$  care trece prin axa preferențială).

Tipurile posibile de simetrie pentru grupurile  $C_{3v}$ , două nedegenerate și unul dublu degenerate, se notează cu  $A_1, A_2$  și  $E$ . Tipurile  $A_1$  și  $A_2$  diferă prin comportarea lor față de oglindire în planele de simetrie  $\sigma_v$ : în cazul tipului total simetric  $A_1$  semnul se păstrează, iar în cazul tipului  $A_2$  semnul se schimbă. În felul acesta dezvoltării (22.38) îi corespund tipurile de simetrie:

$$C_{3v} \quad A_1, A_2, E. \quad (22.40)$$

Coordonata de simetrie  $q_A$  din (22.30) se referă la tipul  $A_1$ , iar perechea de coordonate  $q_1$  și  $q_2$  la tipul  $E$ .

Tipurile posibile de simetrie pentru grupul  $T_d$  — două nedegenerate, unul dublu degenerate și două triplu degenerate — se notează cu  $A_1, A_2, E, F_1$  și  $F_2$ . Tipurile  $A_1$  și  $A_2$ , analog cazului grupului  $C_{3v}$ , diferă prin comportarea lor cu ocazia oglindirii: în cazul tipului total simetric  $A_1$  se păstrează semnul, iar pentru tipul  $A_2$  semnul se modifică cu ocazia oglindirii în planele  $\sigma_d$  care trec prin muchiile opuse ale cubului. Tipurile  $F_1$  și  $F_2$  diferă de asemenea prin comportarea la oglindire în aceste plane, însă într-un mod mai complicat. În felul acesta, în conformitate cu dezvoltarea (22.39), avem tipurile de simetrie

$$T_d \quad A_1, A_2, E, F_1, F_2. \quad (22.41)$$

Coordonata de simetrie  $q_A$  din (22.31) se referă la tipul  $A_1$ , iar grupul celor trei coordonate  $q_1, q_2, q_3$  la tipul  $F_2$ .

Menționăm că vibrațiile total simetrice aparțin totdeauna tipului de simetrie nedegenerate  $A$  (în cazul grupurilor  $C_{3v}$  și  $T_d$  tipului  $A_1$ ).

\* Aceasta este posibil doar în cazul unui  $n$  par, deoarece în cazul unor  $n$  impari operația  $C_n^*$  ar fi dat  $(-1)^n = -1$ , iar  $C_n^* = C_1$ .

În tabelele date mai jos (tabelele 22.3–22.11) sînt trecute tipurile de simetrie pentru grupurile punctuale de simetrie medie și înaltă, cele mai importante în tratarea spectrelor de vibrație și electronice ale moleculelor\*. În prima coloană din tabelă sînt date notațiile tipurilor de simetrie, iar în ultima coloană sînt trecute componentele  $P_x$ ,  $\mu_x$ , și  $\alpha_{xy}$  aparținînd tipurilor corespunzătoare de simetrie, ca și în cazul tabelelor 22.1 și 22.2. Pentru fiecare tip de simetrie există date care caracterizează comportarea lui față de operațiile de simetrie de diverse clase. Tipurile de simetrie nede-

Tabela 22.3

Tipurile de simetrie pentru grupul  $C_{3v}$ 

$C_{3v}$	$C_1$	$2C_3$	$3\sigma_v$	
$A_1$	1	1	1	$P_z; \alpha_{xx}, \alpha_{yy} + \alpha_{zz}$
$A_2$	1	1	-1	$\mu_x, \mu_y; P_x, P_y; \mu_x, \mu_y; \alpha_{xx}, \alpha_{yy}$
$E$		-1	0	$\alpha_{yz}, \alpha_{zx} - \alpha_{xy}, \alpha_{yx}$

Tabela 22.4

Tipurile de simetrie pentru grupul  $D_{3h}$ 

$D_{3h}$	$C_1$	$2C_3$	$3\sigma_v$	$\sigma_h$	$2S_6$	$3C_2$	
$A_1'$	1	1	1	1	1	1	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy} + \alpha_{zz}$
$A_1''$	1	1	-1	-1	1	1	$\mu_x, \mu_y$
$A_2'$	1	1	1	1	1	-1	$P_z$
$A_2''$	1	1	-1	-1	1	-1	$P_x, P_y; \alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
$E'$	2	-1	0	2	-1	0	$\alpha_{yz}, \alpha_{zx}; \mu_x, \mu_y$
$E''$	2	-1	0	-2	1	0	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}; \mu_x, \mu_y$

Tabela 22.5

Tipurile de simetrie pentru grupul  $D_{3d}$ 

$D_{3d}$	$C_1$	$2C_3$	$3\sigma_d$	$i$	$2S_6$	$3C_2$	
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy} + \alpha_{zz}$
$A_{1u}$	1	1	-1	-1	1	1	$\mu_x, \mu_y$
$A_{2g}$	1	1	1	1	1	-1	$P_z$
$A_{2u}$	1	1	-1	-1	1	-1	$\alpha_{xx} - \alpha_{yy}; \alpha_{zz}, \alpha_{yz}, \alpha_{zx}$
$E_g$	2	-1	0	2	-1	0	$\mu_x, \mu_y; P_x, P_y$
$E_u$	2	-1	0	-2	1	0	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}; \mu_x, \mu_y$

\* Tabele pentru alte grupuri punctuale se găsesc în monografia lui Herzberg [53]

Tabela 22.6

Tipurile de simetrie pentru grupul  $D_{4h}$ 

$D_{4h}$	$C_1$	$2C_4$	$C_2=C_2'$	$2C_2$	$2C_2'$	$\sigma_h$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	$2S_4$	$i$	
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy} + \alpha_{zz}$
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	$\mu_x, \mu_y$
$A_{2g}$	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	1	$P_z$
$A_{2u}$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	$\alpha_{xx} - \alpha_{yy}$
$B_{1g}$	1	-1	1	1	-1	1	1	1	1	1	$\alpha_{yz}$
$B_{1u}$	1	-1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	$\alpha_{zx}$
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	$\alpha_{xy}$
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	$\alpha_{yx}$
$E_g$	2	0	-2	0	0	-2	0	0	0	2	$\mu_x, \mu_y; \alpha_{xx}, \alpha_{yy}$
$E_u$	2	0	-2	0	0	2	0	0	0	-2	$P_x, P_y$

Tabela 22.7

Tipurile de simetrie pentru grupul  $D_{5h}$ 

$D_{5h}$	$C_1$	$2C_5$	$2C_5^2$	$5\sigma_v$	$\sigma_h$	$2S_5$	$2S_5^2$	$5C_2$	
$A_1'$	1	1	1	1	1	1	1	1	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy} + \alpha_{zz}$
$A_1''$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	$\mu_x, \mu_y$
$A_2'$	1	1	1	1	1	1	1	-1	$P_z$
$A_2''$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	$\alpha_{xx} - \alpha_{yy}$
$E_1'$	2	$2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 144^\circ$	0	1	$2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 144^\circ$	0	$P_x, P_y$
$E_1''$	2	$2 \cos 72^\circ$	$2 \cos 144^\circ$	0	-1	$-2 \cos 72^\circ$	$-2 \cos 144^\circ$	0	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}; \mu_x, \mu_y$
$E_2'$	2	$2 \cos 144^\circ$	$2 \cos 72^\circ$	0	1	$2 \cos 144^\circ$	$2 \cos 72^\circ$	0	$\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
$E_2''$	2	$2 \cos 144^\circ$	$2 \cos 72^\circ$	0	-1	$-2 \cos 144^\circ$	$-2 \cos 72^\circ$	0	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}; \mu_x, \mu_y$

Tabela 22.8

Tipurile de simetrie pentru grupul  $D_{6h}$ 

$D_{6h}$	$C_1$	$2C_6$	$2C_3$	$C_2$	$3C_2'$	$\sigma_h$	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$	$2S_6$	$2S_3$	$S_6^5=i$	
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy} + \alpha_{zz}$
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	$\mu_x, \mu_y$
$A_{2g}$	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	$P_z$
$A_{2u}$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	$\alpha_{xx} - \alpha_{yy}$
$B_{1g}$	1	-1	1	1	-1	1	1	1	1	1	1	$\alpha_{yz}$
$B_{1u}$	1	-1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	$\alpha_{zx}$
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	$\alpha_{xy}$
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	$\alpha_{yx}$
$E_{1g}$	2	1	-1	2	0	0	-2	0	0	-1	1	$\mu_x, \mu_y; P_x, P_y$
$E_{1u}$	2	1	-1	-2	0	0	2	0	0	1	-1	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}; \mu_x, \mu_y$
$E_{2g}$	2	-1	1	2	0	0	2	0	0	-1	-1	$\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
$E_{2u}$	2	-1	1	-2	0	0	-2	0	0	1	1	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}; \mu_x, \mu_y$

Tabela 22.9

Tipurile de simetrie pentru grupurile  $C_{\infty v}$  și  $D_{\infty h}$ 

$C_{\infty v}$	$D_{\infty h}$	$C_1$	$2C_\infty$	$\sigma_v$	$\sigma_h$	$S_2 = i$	$2S_\infty$	$C_2$	
$A_1 (\Sigma^+)$	$A_{1g} (\Sigma_g^+)$	1	1	1	1	1	1	1	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy} + \alpha_{zz}$
	$A_{1u} (\Sigma_u^+)$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	$P_z$
	$A_{2g} (\Sigma_g^-)$	1	1	-1	1	1	1	1	$\mu_z$
$A_2 (\Sigma^-)$	$A_{2u} (\Sigma_u^-)$	1	1	-1	-1	-1	-1	1	
	$E_{1g} (\Pi_g)$	2	$2 \cos \varphi$	0	-2	2	$-2 \cos \varphi$	0	$\mu_x, \mu_y; \alpha_{xx}, \alpha_{yy}$
$E_1 (\Pi)$	$E_{1u} (\Pi_u)$	2	$2 \cos \varphi$	0	2	-2	$2 \cos \varphi$	0	$P_x, P_y$
	$E_{2g} (\Delta_g)$	2	$2 \cos 2\varphi$	0	2	2	$2 \cos 2\varphi$	0	$\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy}$
$E_2 (\Delta)$	$E_{2u} (\Delta_u)$	2	$2 \cos 2\varphi$	0	-2	-2	$-2 \cos 2\varphi$	0	
	$E_{3g} (\Phi_g)$	2	$2 \cos 3\varphi$	0	-2	2	$-2 \cos 3\varphi$	0	
$E_3 (\Phi)$	$E_{3u} (\Phi_u)$	2	$2 \cos 3\varphi$	0	2	-2	$-2 \cos 3\varphi$	0	

Tabela 22.10

Tipurile de simetrie pentru grupul  $T_d$ 

$T_d$	$C_1$	$8C_3$	$6C_2$	$6S_4$	$3C_2$	
$A_1$	1	1	1	1	1	$\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}$
$A_2$	1	1	-1	-1	1	$\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, 2\alpha_{zz} - \alpha_{xx} - \alpha_{yy}$
$E$	2	-1	0	0	-1	$\mu_x, \mu_y, \mu_z$
$F_1$	3	0	-1	1	-1	$P_x, P_y, P_z; \alpha_{yz}, \alpha_{zx}, \alpha_{xy}$
$F_2$	3	0	1	-1	-1	

Tabela 22.11

Tipurile de simetrie pentru grupul  $O_h$ 

$O_h$	$I$	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2^2$	$S_2 = i$	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}$
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
$A_{2g}$	1	1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	$\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, 2\alpha_{zz} - \alpha_{xx} - \alpha_{yy}$
$A_{2u}$	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
$E_g$	2	-1	0	0	2	1	0	-1	2	0	$\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, 2\alpha_{zz} - \alpha_{xx} - \alpha_{yy}$
$E_u$	2	-1	0	0	2	-1	0	1	-2	0	
$F_{1g}$	3	0	-1	1	-1	1	1	0	-1	-1	$\mu_x, \mu_y, \mu_z$
$F_{1u}$	3	0	-1	1	-1	-1	-1	0	1	1	
$F_{2g}$	3	0	1	-1	-1	1	-1	0	-1	-1	$\alpha_{yz}, \alpha_{zx}, \alpha_{xy}$
$F_{2u}$	3	0	1	-1	-1	-1	1	0	1	1	$P_x, P_y, P_z$

generate păstrează sau schimbă semnul la fiecare dintre operațiile de simetrie (1 sau -1). Comportarea tipurilor de simetrie degenerate este mai complicată. Mai jos sînt date explicații la tabele pentru un cititor care se interesează de caracterizarea detaliată a tipurilor de simetrie.

În tabele sînt trecute ansamblurile caracterelor pentru toate tipurile de simetrie posibile pentru un grup dat, așa cum s-a procedat în paragraful precedent pentru tipul de simetrie dublu degenerat al grupului  $D_{\infty h}$  și pentru tipul de simetrie triplu degenerat al grupului  $T_d$  (vezi (22.27) și (22.36)).

Datele pentru grupurile  $C_{3v}$ ,  $D_{3h}$  și  $D_{3d}$  cu o axă preferențială de ordinul trei sînt trecute în tabelele 22.3-22.5. Caracterele sînt date pentru fiecare clasă de operații de simetrie, iar numărul operațiilor din clasă este arătat alături de simbolul operației (vezi (18.26)).

Grupurile  $D_{3h}$  și  $D_{3d}$  avînd același ordin ( $h=12$ ) și același număr de tipuri de simetrie, cu aceleași ansambluri de caractere, diferă prin comportarea componentelor  $P_x, \mu_x$  și  $\alpha_{xx}$ . Numărul tipurilor de simetrie pentru grupurile  $D_{3h}$  și  $D_{3d}$  se dublează pur și simplu în comparație cu grupul  $C_{3v}$ ; aceasta este legat de faptul că grupurile  $D_{3h}$  și  $D_{3d}$  pot fi obținute din grupul  $C_{3v}$  prin adăugarea operațiilor de simetrie  $\sigma_h$  și, respectiv  $i$ , care comută cu toate operațiile grupului inițial. De aceea s-ar putea să nu dăm o tabelă separată pentru grupul  $C_{3v}$ , ci să utilizăm tabelele 22.4 sau 22.5, omițînd din acestea ultimele trei coloane și lăsînd rîndurile prim, al treilea și al cincilea. Pe viitor vom da tabele numai pentru grupuri de simetrie maximă pentru un ordin  $n$  dat al axei preferențiale. În tabelele 22.6-22.8 sînt trecute datele pentru grupurile  $D_{nh}$ ,  $n=4, 5, 6$ . Ele sînt întocmite la fel ca tabelele anterioare.

Menționăm că pentru grupurile  $D_{3h}$  și  $D_{3d}$ , cu axe de ordin  $n=5$  și  $n=6$ , se obțin două tipuri de simetrie dublu degenerate,  $E_1$  și  $E_2$ , care diferă prin caracterele lor în raport cu  $C_n$ . Pe măsură ce crește  $n$ , crește și numărul tipurilor de simetrie dublu degenerate. Pentru grupurile  $C_{\infty v}$  și  $D_{\infty h}$ , cu o axă de simetrie de ordin infinit, se obține și un număr infinit de asemenea tipuri de simetrie (tabela 22.9); pentru grupul  $C_{\infty v}$ , trebuie luate numai coloanele  $C_1$ ,  $2C_\infty$  și  $\sigma_v$ .

Pentru vibrațiile normale ale moleculelor liniare se pot realiza numai tipurile de simetrie  $A_1$  și  $E_1$ . Celelalte tipuri de simetrie sînt posibile pentru armonicele vibrațiilor de deformare. În tabelă sînt date notații analoge notațiilor pentru grupuri finite, cum și notațiile (în paranteze) utilizate pentru stările electronice ale moleculelor liniare, care vor fi analizate mai jos (vezi § 24.2).

Pentru grupurile cu axa de simetrie  $C_{\infty v}$ , de ordin infinit, tipurile de simetrie dublu degenerate se obțin dacă se analizează legea de transformare a perechilor de mărimi de tipul  $(x+iy)^l$  și  $(x-iy)^l$ . În cazul rotației cu un unghi  $\varphi$ ,  $(x+iy)^l$  se înmulțește cu  $e^{-il\varphi}$ , iar  $(x-iy)^l$  se înmulțește cu  $e^{il\varphi}$  (vezi p. 784) și caracterul devine

$$\chi(C_\varphi) = e^{-il\varphi} + e^{il\varphi} = 2 \cos l\varphi \quad (l=1, 2, 3, \dots) \quad (22.42)$$

Pentru un  $\varphi$  arbitrar, diverselor valori  $l$  le corespund în general, și diverse valori  $2 \cos l\varphi$ , adică caractere diferite. Cu ocazia trecerii la grupe cu o axă de simetrie  $C_n$ , de ordin finit  $n$ , trebuie considerate rotațiile numai cu un unghi de  $\frac{2\pi}{n}$  sau multipli ai acestuia; diversele

valori  $2 \cos l\varphi$  se obțin numai pentru  $l < \frac{n}{2}$ , adică  $l=1$  pentru  $n=3$  și  $n=4$ ,  $l=1, 2$  pentru

$n=5$  și  $n=6$  ș.a.m.d. În cazul valorii  $l = \frac{n}{2}$ , posibilă în cazul existenței unei axe de ordin  $n$  par,  $2 \cos l \frac{2\pi}{n} = 2 \cos \pi = -2$ , și în locul unui tip de simetrie dublu degenerat se

obține un tip de simetrie nedegenerat (notat cu  $B$ ).

Am analizat grupurile cele mai importante de simetrie medie. În tabelele 22.10 și 22.11 sînt trecute datele pentru cele mai importante grupuri de simetrie înaltă, și anume pentru

\* Vibrațiile dublu degenerate ale moleculei  $CO_2$ , tratate în paragraful precedent, se referă la tipul de simetrie  $E_{1u} (J_{1u})$  (vezi (22.26)).

\*\* Așa se transformă funcțiile de undă de vibrație pentru armonicele vibrațiilor degenerate ale moleculelor liniare; vezi § 22.6, formula (22.72).



grupurile  $T_d$  și  $O_h$ . Pentru acestea este caracteristică apariția tipurilor de simetrie triplu degenerate  $F$ . Menționăm că coordonatele triplu degenerate  $q_I, q_{II}, q_{III}$ , pentru molecula de metan (vezi (22.31)) au, în conformitate cu (22.36), caracterul  $\chi(\alpha_i) = 1$  și, prin urmare, aparțin tipului de simetrie  $F_2$ , așa cum s-a menționat mai înainte fără demonstrație (vezi p. 791).

Cunoașterea caracterelor trecute în tabelele 22.1–22.11 pentru cele mai importante grupuri punctuale permite să se rezolve o serie de probleme legate de simetria stărilor de vibrație și electronice ale moleculelor. Cu ajutorul acestor caractere se pot găsi regulile de selecție atât pentru tranzițiile de vibrație, cât și pentru cele electronice. Pentru tranzițiile de vibrație atât în absorbție, cât și în emisie, trebuie ținut seama de proprietățile de simetrie ale componentelor  $P_\lambda$  ale momentului de dipol, iar în cazul efectului Raman de componentele  $\alpha_{\lambda\mu}$  ale tensorului de polarizabilitate. Pentru tranzițiile electronice (în absorbție și în emisie) trebuie ținut seama de proprietățile componentelor momentului de dipol, cum și de proprietățile componentelor  $\mu_\lambda$  și  $Q_{\lambda\mu}$  ale momentelor magnetic și de cvadrupol, fapt important la tratarea tranzițiilor interzise în cazul radiației de dipol.

## § 22.5. CALCULUL NUMĂRULUI VIBRAȚIILOR DE DIVERSE TIPURI DE SIMETRIE ȘI GĂSIREA COEFICIENȚILOR DE SIMETRIE

Cu ocazia considerării vibrațiilor normale ale unei molecule cu un număr dat de grade de libertate de vibrație și o simetrie dată, se pune întrebarea la care tipuri de simetrie aparțin vibrațiile ei și cu cât este egal numărul vibrațiilor din fiecare tip de simetrie.

În cazul moleculelor care aparțin grupurilor de simetrie joasă, un asemenea calcul nu prezintă dificultăți, așa cum s-a arătat utilizând exemplul moleculei de etilenă (vezi § 22.2, p. 780). Astfel trebuie pornit de la analiza coordonatelor de vibrație naturale de diverse tipuri. În afara de coordonate care nu se schimbă ca urmare a aplicării oricăror operații de simetrie din grup (de exemplu  $Q$  pentru molecula  $C_2H_4$ ), pot exista grupuri de două, patru și opt coordonate echivalente. Ansamblul coordonatelor echivalente (de exemplu două coordonate  $\alpha_{12}, \alpha_{34}$  și patru coordonate  $q_1, q_2, q_3, q_4$  pentru  $C_2H_4$ ) dă  $k$  vibrații aparținând la  $k$  tipuri de simetrie diferite. Parcurgând toate tipurile de coordonate echivalente, determinăm numărul total al vibrațiilor de fiecare tip de simetrie și în același timp găsim coordonatele de simetrie în care trebuie rezolvată problema mecanică a micilor vibrații.

În cazul moleculelor aparținând grupurilor de simetrie medie și înaltă, calculul numărului vibrațiilor de fiecare tip de simetrie poate fi de asemenea efectuat pe baza analizei coordonatelor de vibrație naturale de diverse tipuri. De observat că, în general, pentru un ansamblu dat de coordonate echivalente se obțin tipuri de simetrie atât nedegenerate, cât și degenerate.

Drept cel mai simplu exemplu poate servi calculul vibrațiilor de diverse tipuri de simetrie pentru molecula de amoniac  $NH_3$ , cu simetria  $C_{3v}$  (vezi § 18.2, p. 607). Drept coordonate de vibrație independente vom introduce coordonatele de valență-forță: trei variații,  $q_1, q_2, q_3$  ale lungimilor legăturilor N—H și trei variații  $\alpha_{12}, \alpha_{23}, \alpha_{31}$  ale unghiurilor H—N—H (fig. 22.13a). Pentru cele trei coordonate echivalente  $q_1, q_2, q_3$  putem introduce, în conformitate cu (22.30), coordonatele de simetrie  $q_A, q_I, q_{II}$ , ceea ce dă o vibrație nedegenerată de tip  $A_1$  și o vibrație dublu degenerată de tip  $E$  (vezi p. 791).

Coordonatele echivalente  $\alpha_{23}, \alpha_{31}, \alpha_{12}$ , după proprietățile de transformare, sînt perfect analoge coordonatelor  $q_1, q_2$  și  $q_3$  și dau, de asemenea, o vibrație nedegenerată de tip  $A_1$  (coordonata de simetrie  $\alpha_A = \alpha_{23} = \alpha_{31} = \alpha_{12}$ ) și o vibrație dublu degenerată de tip  $E$  (coordonatele de simetrie  $\alpha_I = \alpha_{31} = \alpha_{12}$  pentru  $\alpha_{23} = 0$  și  $\alpha_{II} = \frac{\alpha_{23}}{2} = -\alpha_{31} = -\alpha_{12}$ ). În felul acesta se obțin două

vibrații nedegenerate de tip  $A_1$  (total simetrice) și două vibrații degenerate de tip  $E$ , cărora le corespund coordonatele  $q_A, \alpha_A$  și  $q_I, \alpha_I; q_{II}, \alpha_{II}$ .

Ceva mai dificil este calculul vibrațiilor de diverse tipuri pentru molecula de metan  $CH_4$ , care are simetria  $T_d$ . Drept coordonate de vibrație vom introduce de asemenea coordonatele de valență-forță: patru variații  $q_1, q_2, q_3, q_4$  ale lungimilor legăturilor C—H și șase variații  $\alpha_{12}, \alpha_{13}, \alpha_{14}, \alpha_{23}, \alpha_{24}, \alpha_{34}$  ale unghiurilor H—C—H (fig. 22.13 b). De observat că cele șase coordonate  $\alpha_{ik}$  nu sînt independente; ele satisfac condiția suplimentară \*

$$\sum \alpha_{ik} = \alpha_{12} + \alpha_{13} + \alpha_{14} + \alpha_{23} + \alpha_{24} + \alpha_{34} = 0. \quad (22.43)$$

Eliminarea uneia dintre coordonatele  $\alpha_{ik}$  ar fi perturbat simetria și aceasta nu ar fi fost rațional, iar luarea în considerare a condiției (22.43) la rezolvarea problemei privind vibrațiile poate fi făcută după anumite reguli și, în cazurile cele mai simple, nu prezintă dificultăți. În conformitate cu (22.32), pentru patru coordonate echivalente  $q_i$  obținem o vibrație degenerată de tip  $A_1$  (coordonata de simetrie  $q_A$ ) și o vibrație triplu degenerată de tip  $F_2$  (coordonatele de simetrie  $q_{F_2 I} = q_I, q_{F_2 II} = q_{II}, q_{F_2 III} = q_{III}$ , vezi p. 787). Așa cum se poate arăta, pentru șase coordonate echivalente  $\alpha_{ik}$  se obține o coordonată de simetrie de tip  $A_1$ , o pereche de coordonate de simetrie de tip  $E$  și un grup de trei coordonate de simetrie de tip  $F_2$ . Cu acest prilej trebuie ținut însă seama de condiția (22.43); pentru coordonata de simetrie  $\alpha_{A_1}$  avem

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{12} &= \alpha_{13} = \alpha_{14} = \alpha_{23} = \alpha_{24} = \alpha_{34} = \alpha_{A_1}; \\ \alpha_{A_1} &= \frac{1}{6} (\alpha_{12} + \alpha_{13} + \alpha_{14} + \alpha_{23} + \alpha_{24} + \alpha_{34}), \end{aligned} \right\} \quad (22.44)$$

și, în conformitate cu (22.43), ea se anulează. De aceea pentru coordonatele  $\alpha_{ik}$  se obține o vibrație de tip  $E$  și o vibrație de tip  $F_2$ . În total avem o vibrație total simetrică nedegenerată de tip  $A_1$  (coordonata de simetrie  $q_A$ ), o vibrație dublu degenerată de tip  $E$  (coordonatele de simetrie  $\alpha_{E I}, \alpha_{E II}$ ) și

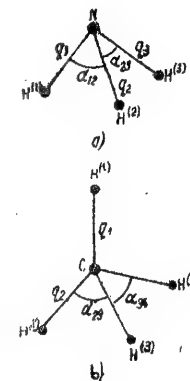


Fig. 22.13. — Coordonate de vibrație: a — pentru molecula  $NH_3$ ; b — pentru molecula  $CH_4$ .

\* Valabilitatea acestei condiții se poate ușor verifica, dacă se utilizează formula (21.105) (vezi [55], vol. I, p. 101).

două vibrații triplu degenerate de tip  $F_2$  (coordonatele de simetrie  $q_{F_2 I}$ ,  $q_{F_2 II}$ ,  $q_{F_2 III}$ ,  $\alpha_{F_2 I}$ ,  $\alpha_{F_2 II}$ ,  $\alpha_{F_2 III}$ ).

În mod analog se poate face calculul numărului vibrațiilor de diverse tipuri posibile și pentru alte molecule, aparținând grupurilor de simetrie medie și înaltă. Se poate calcula dinainte numărul coordonatelor de simetrie de diverse tipuri pentru ansamblurile de coordonate echivalente posibile pentru un grup dat, întocmai cum am făcut-o în cazul moleculei  $CH_4$  pentru cele patru coordonate echivalente  $q_1, q_2, q_3, q_4$  pentru grupul  $T_d$ .

În afară de determinarea numărului vibrațiilor normale de fiecare tip de simetrie, o importanță deosebită are și găsirea coeficienților care leagă deplasările de coordonatele de simetrie, *coeficienții de simetrie*. Cunoașterea acestor coeficienți este necesară la rezolvarea problemei mecanice privind vibrațiile normale cu luarea în considerare a proprietăților de simetrie, rezolvare care va fi tratată în paragraful următor.

Pentru cazurile particulare tratate în capitolul de față, acești coeficienți se obțin din formule care leagă deplasările de coordonatele de simetrie corespunzătoare. De exemplu, pentru variațiile celor patru lungimi echivalente ale legăturilor C—H din molecula de metan avem formulele (22.31). Din aceste formule rezultă că \*

$$\left. \begin{aligned} q_1 &= q_A + q_I + q_{II} + q_{III}, \\ q_2 &= q_A + q_I - q_{II} - q_{III}, \\ q_3 &= q_A - q_I + q_{II} - q_{III}, \\ q_4 &= q_A - q_I - q_{II} + q_{III} \end{aligned} \right\} \quad (22.45)$$

și invers

$$\left. \begin{aligned} q_A &= \frac{1}{4} (q_1 + q_2 + q_3 + q_4), \\ q_I &= \frac{1}{4} (q_1 + q_2 - q_3 - q_4), \\ q_{II} &= \frac{1}{4} (q_1 - q_2 + q_3 - q_4), \\ q_{III} &= \frac{1}{4} (q_1 - q_2 - q_3 + q_4). \end{aligned} \right\} \quad (22.46)$$

Coeficienții acestor transformări reprezintă tocmai coeficienții de simetrie. Sub formă generală putem scrie

$$x_i = \sum_{j=1}^k c_{ij} z_j, \quad (22.47)$$

\* Formulele (22.31) se pot obține din (22.45) presupunând că una dintre coordonatele  $q_A, q_I, q_{II}, q_{III}$  este diferită de zero, iar celelalte nule.

unde  $x_i$  sînt coordonate naturale echivalente, iar  $z_j$  coordonate de simetrie. Pentru cazul particular dat avem ansamblul de coeficienți

$$\left. \begin{aligned} c_{1A} &= 1, & c_{1I} &= 1, & c_{1II} &= 1, & c_{1III} &= 1, \\ c_{2A} &= 1, & c_{2I} &= 1, & c_{2II} &= -1, & c_{2III} &= -1, \\ c_{3A} &= 1, & c_{3I} &= -1, & c_{3II} &= 1, & c_{3III} &= -1, \\ c_{4A} &= 1, & c_{4I} &= -1, & c_{4II} &= -1, & c_{4III} &= 1, \end{aligned} \right\} \quad (22.48)$$

care poate fi scris dintr-o dată pornindu-se de la formulele (22.31). Coeficienții scriși într-o singură coloană determină deplasările relative  $q_i$  cu prilejul variației coordonatei de simetrie date!

Pentru variațiile lungimilor echivalente ale legăturilor N—H (sau pentru variațiile unghiurilor echivalente H—N—H) din molecula  $NH_3$ , obținem, în conformitate cu (22.30), coeficienții de simetrie

$$\left. \begin{aligned} c_{1A} &= 1, & c_{1I} &= 0, & c_{1II} &= 2, \\ c_{2A} &= 1, & c_{2I} &= 1, & c_{2II} &= -1, \\ c_{3A} &= 1, & c_{3I} &= -1, & c_{3II} &= -1. \end{aligned} \right\} \quad (22.49)$$

Se pot determina de asemenea coeficienții de simetrie pentru alte diverse cazuri, prezentîndu-i sub formă de tabelă.

Asemenea tabele de coeficienți de simetrie au fost întocmite pentru cele mai importante grupuri de simetrie (vezi [55], vol. I, cap. 4) și se utilizează pentru obținerea ecuațiilor seculare cu luarea în considerare a simetriei după metoda descrisă pe scurt în paragraful următor.

Aceasta din urmă și tabelele pot fi utilizate de asemenea și pentru determinarea numărului de vibrații de diverse tipuri de simetrie.

Trebuie menționat că coeficienții de simetrie satisfac condițiile de ortogonalitate

$$\sum_i c_{ij} c_{ik} = 0 \quad (j \neq k) \quad (22.50)$$

și pot fi normați astfel încît

$$\sum_i c_{ij}^2 = 1. \quad (22.51)$$

Atunci transformarea inversă transformării (22.47) este de forma

$$z_j = \sum_{i=1}^k c_{ij} x_i, \quad (22.52)$$

fiind satisfăcută relația

$$\sum_j z_j^2 = \sum_i x_i^2 \quad (22.53)$$

(al cărei caz particular l-am întîlnit în § 22.1, vezi p. 774), cum și relația

$$\sum_i c_{ij} c_{ik} = 0 \quad (j \neq k), \quad (22.54)$$

Pentru scrierea ecuațiilor seculare sînt însă importante numai valorile relative ale coeficienților de simetrie pentru coordonata de simetrie dată (adică coeficienții trecuți într-o singură coloană din (22.48) și (22.49)) și normarea nu este obligatorie.

## § 22.6. REZOLVAREA PROBLEMEI PRIVIND VIBRAȚIILE MOLECULEI CU LUAREA ÎN CONSIDERARE A PROPRIETĂȚILOR DE SIMETRIE

Introducându-se coordonatele de simetrie, problema privind vibrațiile normale se rezolvă separat pentru vibrațiile de fiecare tip de simetrie, așa cum s-a menționat mai înainte (vezi p. 761 și 774). Prin aceasta este determinată necesitatea introducerii coordonatelor de simetrie în calitate de coordonate intermediare între coordonatele de vibrație naturale inițiale și coordonatele normale definitive.

Separarea problemei generale privind toate vibrațiile normale ale moleculei într-o serie de probleme privind vibrațiile unor tipuri izolate de simetrie este determinată de faptul că energia cinetică și cea potențială, exprimate în coordonate de simetrie, se separă în părți, dintre care fiecare depinde numai de coordonate de simetrie de un anumit tip. Cu alte cuvinte, energia cinetică și cea potențială nu conțin termeni cu produse de coordonate de simetrie de diverse tipuri, adică termeni de forma  $k_{\alpha\beta} z_\alpha z_\beta$ ,  $M_{\alpha\beta} \dot{z}_\alpha \dot{z}_\beta$ , unde  $z_\alpha$  și  $z_\beta$  sînt coordonate de simetrie de tipuri diferite.

Pentru coordonatele de simetrie nedegenerate, aceasta se demonstrează foarte simplu. Într-adevăr, energia cinetică și cea potențială, privite ca niște funcții ce caracterizează starea fizică, sînt invariante față de operațiile de simetrie, adică nu trebuie să se modifice în urma aplicării operațiilor de simetrie. Însă pentru coordonatele de simetrie  $z_\alpha$  și  $z_\beta$ , de tipuri diferite, se găsește obligatoriu o operație de simetrie care, aplicată, face ca una dintre coordonate să-și păstreze semnul, iar cealaltă să-și schimbe; de exemplu, în cazul existenței centrului de simetrie, coordonata pară își păstrează semnul la inversiune, iar cea impară îl schimbă. De aceea produsele  $z_\alpha z_\beta$  și  $\dot{z}_\alpha \dot{z}_\beta$  trebuie să-și schimbe semnul și, cum energia potențială și cea cinetică sînt invariante, trebuie ca  $k_{\alpha\beta} = 0$  și  $M_{\alpha\beta} = 0$ , ceea ce trebuia demonstrat. Demonstrația pentru coordonatele degenerate este ceva mai complicată (vezi, de exemplu, [59] sau [55], vol. I, p. 201). Cu acest prilej se constată că pentru vibrațiile degenerate de fiecare tip se anulează și termenii cu produse de coordonate de simetrie degenerate între ele, iar coeficienții termenilor care conțin pătratele acestor coordonate sînt aceiași.

Pentru a ilustra separarea problemei privind vibrațiile (cu luarea în considerare a proprietăților de simetrie, să tratăm exemplul concret al moleculei triatomice simetrice neliniare (de tipul moleculei  $\text{H}_2\text{O}$ ) și să exprimăm dintr-o dată energia cinetică și cea potențială în coordonate de simetrie. Vom porni de la formula generală (21.36) a energiei potențiale pentru molecula triatomică neliniară; ca urmare a echivalenței legăturilor O—H, coeficienții lui  $q_1^2$  și  $q_2^2$  sînt egali ( $k_{q_1} = k_{q_2} = k_q$ ), de asemenea și coeficienții termenilor  $q_1 \alpha$  și  $q_2 \alpha$  ( $A_1 = A_2$ ):

$$U = \frac{1}{2} k_q (q_1^2 + q_2^2) + \frac{1}{2} k_\alpha \alpha^2 + h q_1 q_2 + A (q_1 + q_2) \alpha. \quad (22.55)$$

Introducem acum, în conformitate cu (22.4) și (22.2), coordonatele de simetrie  $q_s$ ,  $q_a$  și  $\alpha_s$ . Obținem

$$U = k_q q_s^2 + k_q q_a^2 + \frac{1}{2} k_\alpha \alpha_s^2 + h (q_s^2 - q_a^2) + 2A q_s \alpha_s. \quad (22.56)$$

de unde

$$U = \left\{ (k_q + h) q_s^2 + 2A q_s \alpha_s + \frac{1}{2} k_\alpha \alpha_s^2 \right\} + (k_q - h) q_a^2, \quad (22.57)$$

adică energia potențială se separă în două părți: o parte care depinde numai de coordonatele simetrice  $q_s$  și  $\alpha_s$  și alta care depinde numai de coordonata antisimetrică  $q_a$ .

Energia cinetică se transformă în mod cu totul analog. Dacă o scriem sub forma

$$T = \frac{1}{2} M_q (\dot{q}_1^2 + \dot{q}_2^2) + \frac{1}{2} M_\alpha \dot{\alpha}^2 + M_{q\alpha} \dot{q}_1 \dot{\alpha} + M_{q\alpha} (\dot{q}_1 + \dot{q}_2) \dot{\alpha}, \quad (22.58)$$

atunci în coordonate de simetrie

$$T = \left\{ (M_q + M_{q\alpha}) \dot{q}_s^2 + 2M_{q\alpha} \dot{q}_s \dot{\alpha}_s + \frac{1}{2} M_\alpha \dot{\alpha}_s^2 \right\} + (M_q - M_{q\alpha}) \dot{q}_a^2. \quad (22.59)$$

În cele din urmă, energia totală s-a separat în două părți și problema pentru trei grade de libertate se reduce la rezolvarea a două probleme: problema pentru două grade de libertate (coordonatele  $q_s$  și  $\alpha_s$ ) și problema corespunzătoare unui singur grad de libertate (coordonata  $q_a$ ). Ultima problemă se rezolvă dintr-o dată și dă frecvența vibrației antisimetrice

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_q - h}{M_q - M_{q\alpha}}}. \quad (22.60)$$

Simplificări și mai mari se obțin în cazul moleculei  $\text{CH}_4$ , care se bucură de o simetrie tetraedrică. Pentru simplitate ne vom limita numai la vibrațiile de valență și, ținînd seama de caracterul identic al legăturilor C—H, vom scrie energia potențială sub forma \*

$$U = \frac{1}{2} k_q (q_1^2 + q_2^2 + q_3^2 + q_4^2) + h (q_1 q_2 + q_1 q_3 + q_1 q_4 + q_2 q_3 + q_2 q_4 + q_3 q_4). \quad (22.61)$$

Introducînd coordonatele de simetrie în conformitate cu (22.45), obținem

$$U = \frac{1}{2} k_q (4q_A^2 + 4q_I^2 + 4q_{II}^2 + 4q_{III}^2) + h (6q_A^2 - 2q_I^2 - 2q_{II}^2 - 2q_{III}^2), \quad (22.62)$$

de unde

$$U = \frac{1}{2} (4k_q + 6h) q_A^2 + \frac{1}{2} (4k_q - 2h) q_I^2 + \frac{1}{2} (4k_q - 2h) q_{II}^2 + \frac{1}{2} (4k_q - 2h) q_{III}^2. \quad (22.63)$$

În mod analog se transformă și energia cinetică. În felul acesta problema pentru patru grade de libertate se reduce la patru probleme, fiecare pentru un grad de libertate (pentru coordonatele  $q_A$  și  $q_I = q_{F_2 I}$ ,  $q_{II} = q_{F_2 II}$ ,  $q_{III} = q_{F_2 III}$ ); de observat că, pentru coordonatele degenerate între ele  $q_{F_2 I}$ ,  $q_{F_2 II}$ ,  $q_{F_2 III}$ , coeficienții din (22.63) sînt aceiași, fapt care conduce la frecvențe egale ale vibrațiilor.

\* Păstrarea coeficientului  $h$  în cazul neglijării termenilor care depind de coordonate unghiulare se înțelege că nu are un sens fizic, însă pentru noi, momentan, acest lucru nu este esențial.

Dacă se ține seama de dependența energiei de coordonatele unghiulare  $\alpha_k$  și se introduc coordonatele de simetrie  $\alpha_{E1}$ ,  $\alpha_{E2}$  de tipul  $E$  și coordonatele de simetrie  $\alpha_{F1}$ ,  $\alpha_{F2}$ ,  $\alpha_{F3}$ , de tipul  $F_2$  (vezi mai sus, p. 797), energia potențială, scrisă în coordonate de simetrie, capătă forma

$$U = \frac{1}{2} k_A q_A^2 + \frac{1}{2} k_B \alpha_{E1}^2 + \frac{1}{2} k_B \alpha_{E2}^2 + \left\{ \frac{1}{2} k_{AF} q_{F1}^2 + \frac{1}{2} k_{AF} \alpha_{F1}^2 + a_F q_{F1} \alpha_{F1} \right\} + \left\{ \frac{1}{2} k_{AF} q_{F2}^2 + \frac{1}{2} k_{AF} \alpha_{F2}^2 + a_F q_{F2} \alpha_{F2} \right\} + \left\{ \frac{1}{2} k_{AF} q_{F3}^2 + \frac{1}{2} k_{AF} \alpha_{F3}^2 + a_F q_{F3} \alpha_{F3} \right\}, \quad (22.64)$$

unde pentru două coordonate degenerate între ele  $\alpha_{E1}$  și  $\alpha_{E2}$  și pentru trei perechi de coordonate degenerate  $(q_{F1}, \alpha_{F1})$ ,  $(q_{F2}, \alpha_{F2})$  și  $(q_{F3}, \alpha_{F3})$  se obțin coeficienți egali. O formă analogă capătă și energia cinetică. Se obține o problemă pentru un singur grad de libertate pentru tipul de simetrie nedegenerat  $A$ , două probleme identice fiecare pentru un grad de libertate pentru tipul de simetrie dublu degenerat  $E$  și trei probleme identice fiecare pentru două grade de libertate pentru tipul de simetrie triplu degenerat  $F_2$ . Rezolvarea acestor probleme dă grade de libertate pentru tipul de simetrie triplu degenerat  $F_2$ . În general, pentru vibrații de tipul  $E$  și două frecvențe a vibrațiilor triplu degenerate de tipul  $F_2$ . În cazul de față avem două tipuri de coordonate degenerate de acest tip. În cazul de față avem două egal cu numărul diverselor tipuri de coordonate degenerate de acest tip. În cazul de față avem două tipuri  $(q_{F2}$  și  $\alpha_{F2})$  de coordonate triplu degenerate de tip  $F_2$  și, deși acestora le corespund șase grade de libertate [(șase coordonate  $q_{F1}$ ,  $q_{F2}$ ,  $q_{F3}$  și  $\alpha_{F1}$ ,  $\alpha_{F2}$ ,  $\alpha_{F3}$ ) se obține o problemă pentru două grade de libertate.

Pentru rezolvarea concretă a problemei privind vibrațiile este necesar să se construiască ecuațiile seculare. Cel mai simplu aceasta se poate face, așa cum am văzut în § 21.4 și § 21.5, dacă se pornește de la coeficienții de interacțiune cinematică și nu de la expresia energiei cinetice, în care determinarea coeficienților este, practic, foarte dificilă. Legat de separarea energiei vibrațiilor în părți independente, în cazul luării în considerare a simetriei moleculei, ecuația seculară de gradul  $r$  ( $r$  — numărul gradelor de libertate de vibrație) se descompune de asemenea în ecuații seculare de grade mai mici. Tocmai acestea sînt ecuațiile care trebuie construite. Se poate arăta\* că în ecuațiile seculare definitive pentru vibrațiile de un anumit tip de simetrie intervin coeficienții „reduși” de interacțiune  $D_{\alpha\beta}$  pentru coordonatele de simetrie  $\alpha$  și  $\beta$  de tipul dat. De exemplu, pentru o moleculă simetrică neliniară de tipul  $H_2O$  se obțin ecuațiile seculare

$$\begin{vmatrix} D_{q_1, q_1} - \omega^2 & D_{q_1, \alpha_1} \\ D_{\alpha_1, q_1} & D_{\alpha_1, \alpha_1} - \omega^2 \end{vmatrix} = 0, \quad D_{q_1, q_1} - \omega^2 = 0, \quad (22.65)$$

în acord cu expresiile (22.57) și (22.59) pentru energia potențială și cea cinetică.

Pentru molecula tetraedrică de tip  $CH_4$  se obțin ecuațiile seculare

$$D_{q_A, q_A} - \omega^2 = 0; \quad D_{\alpha_E, \alpha_E} - \omega^2 = 0; \quad \begin{vmatrix} D_{q_{F1}, q_{F1}} - \omega^2 & D_{q_{F1}, \alpha_{F1}} \\ D_{\alpha_{F1}, q_{F1}} & D_{\alpha_{F1}, \alpha_{F1}} - \omega^2 \end{vmatrix} = 0, \quad (22.66)$$

\* Vezi [55], vol. I, cap. 7.

corespunzătoare expresiei (22.64) a energiei potențiale și expresiei analoge pentru energia cinetică. Cea de-a doua ecuație determină frecvența  $\nu_E$  a vibrației dublu degenerate, pentru care se modifică coordonatele  $\alpha_{E1}$  și  $\alpha_{E2}$ , iar cea de-a treia ecuație două frecvențe,  $\nu_{F2}$  și  $\nu_{F3}$ , ale vibrațiilor triplu degenerate, pentru care se modifică grupurile de trei coordonate normale:

$$\begin{aligned} (\nu_{F1}) \zeta_1^{(I)} &= a_1 q_{F1} + b_1 \alpha_{F1}, \quad \zeta_1^{(II)} = a_1 q_{F1} + b_1 \alpha_{F1}, \quad \zeta_1^{(III)} = a_1 q_{F1} + b_1 \alpha_{F1}, \\ (\nu_{F2}) \zeta_2^{(I)} &= a_2 q_{F2} + b_2 \alpha_{F2}, \quad \zeta_2^{(II)} = a_2 q_{F2} + b_2 \alpha_{F2}, \quad \zeta_2^{(III)} = a_2 q_{F2} + b_2 \alpha_{F2}. \end{aligned} \quad (22.67)$$

Coordonatele normale  $\zeta_1^{(I)}$ ,  $\zeta_1^{(II)}$ ,  $\zeta_1^{(III)}$ , degenerate între ele, se exprimă în același mod prin perechile de coordonate de simetrie  $(q_{F1}, \alpha_{F1})$ ,  $(q_{F2}, \alpha_{F2})$ , și respectiv  $(q_{F3}, \alpha_{F3})$ . În mod analog se exprimă și coordonatele  $\zeta_2^{(I)}$ ,  $\zeta_2^{(II)}$ ,  $\zeta_2^{(III)}$ . Fiecare pereche de formule (22.67), care stau una sub alta, este analogă formulelor (22.9). În lipsa interacțiunii dintre vibrațiile de valență și cele de deformare  $b_1 = a_2 = 0$ , vibrațiile  $\zeta_1^{(I)}$ ,  $\zeta_1^{(II)}$ ,  $\zeta_1^{(III)}$  sînt de valență pură, iar vibrațiile  $\zeta_2^{(I)}$ ,  $\zeta_2^{(II)}$ ,  $\zeta_2^{(III)}$  de deformare pură.

Coeficienții reduși de interacțiune totală pot fi găsiți cu ușurință dacă se pornește de la coeficienții de interacțiune cinematică și dinamică, cum și de la cei de simetrie. Se constată că este suficient să se cunoască coeficienții de interacțiune cinematică și dinamică pentru o singură coordonată echivalentă naturală de fiecare tip cu toate coordonatele naturale. Acești coeficienți se înmulțesc cu coeficienții de simetrie și se adună, dînd coeficienții reduși de interacțiune cinematică și dinamică  $A_{\alpha\beta}$  și  $k_{\alpha\beta}$ , prin care coeficienții reduși de interacțiune normală  $D_{\alpha\gamma}$  se determină cu ajutorul formulei

$$D_{\alpha\gamma} = \sum_{\beta} A_{\alpha\beta} k_{\beta\gamma}, \quad (22.68)$$

analogă cu formula (21.95).

Nu vom prezenta aici exemple concrete de construire a ecuațiilor seculare cu luarea în considerare a proprietăților de simetrie\*.

Pînă în prezent, la rezolvarea problemei micilor vibrații am ținut seama de simetrie, însă n-am luat în considerare anarmonicitatea vibrațiilor. Așa cum s-a arătat în § 21.7 (p. 761), la luarea în considerare a anarmonicității vibrațiile normale încetează a mai fi independente. Interacțiunea dintre diversele vibrații normale, condiționată de anarmonicitate, depinde de simetria lor. Pentru vibrațiile degenerate, existența anarmonicității conduce la despicierea nivelelor de energie care, în cazul vibrațiilor armonice, coincid.

Energia potențială și cea cinetică trebuie să fie invariante la aplicarea operațiilor de simetrie.  $U$  și  $T$ , exprimați prin coordonate de simetrie sau coordonate normale, nu trebuie să conțină termeni care să se modifice la aplicarea operațiilor de simetrie. În particular, în cazul vibrațiilor nedegenerate lipsesc termenii care conțin puteri impare de coordonate, care modifică semnul cu ocazia aplicării operațiilor de simetrie. Aceasta se poate vedea pe exemplul cel mai simplu al moleculei neliniare de tip  $H_2O$ , pentru care termenii pătratici din  $U$  și  $T$  sînt de forma (22.57) și (22.59), în care lipsesc termenii în  $q_1 q_2$ ,  $\alpha_1 q_2$  și  $q_1 \alpha_2$ , deoarece  $q_1$  și  $q_2$  își schimbă semnul cu ocazia operațiilor  $C_2$  și  $\sigma_v^{(2)}$ . În mod corespunzător, termenii cubici din  $U$  trebuie să fie de forma

$$a_{q_1} q_1^3 + a_{\alpha_1} \alpha_1^3 + a_{q_1 \alpha_1} q_1^2 \alpha_1 + a_{\alpha_1 q_1} \alpha_1^2 q_1 + a_{q_1 q_2} q_1^2 q_2 + a_{q_2 q_1} q_2^2 q_1 + a_{q_1 \alpha_2} q_1^2 \alpha_2 + \dots \quad (22.69)$$

\* Asemenea exemple se pot găsi în [55], vol. I, cap. 7, și în [56].

unde coordonata antisimetrică  $q_a$  intervine numai la pătrat, nu însă la puterea întâi sau a treia. În (22.69), în virtutea simetriei, lipsesc astfel termenii în  $q_a^2$ ,  $q_a q_s^2$ ,  $q_a q_s^2$  și  $q_a q_s^2$ . Însă existența în  $U$  a termenilor  $q_s q_s^2$  și  $q_s q_s^2$  duce la interacțiunea vibrațiilor simetrice și antisimetrice. Energia vibrațiilor, în cazul luării în considerare a anarmonicității pentru molecula  $H_2O$  și în general pentru oricare molecule aparținând grupurilor de simetrie joasă, este de forma (21.124) și conține termeni pătratici, corespunzători interacțiunii oricăror perechi de vibrații normale, atât cu aceeași simetrie, cât și cu simetrii diferite. Simplificarea problemei constă numai în aceea că coeficienții  $d_{ik}$  din formula (21.124) depind de un număr mai mic de constante care caracterizează anarmonicitatea.

În cazul existenței vibrațiilor degenerate, adică în cazul moleculelor aparținând grupurilor de simetrie medie și înaltă, din expresia energiei potențiale lipsesc de asemenea o serie de termeni care conțin atât puteri impare ale coordonatelor degenerate, cât și produse de coordonate degenerate între ele (vezi expresia (22.63), din care lipsesc termenii în  $q_I q_{II}$ ,  $q_I q_{III}$ ,  $q_I q_{IV}$ ). La luarea în considerare a anarmonicității, în expresia energiei potențiale rămân totuși termeni care descriu interacțiunea vibrațiilor degenerate cu aceeași simetrie. Ca urmare a existenței degenerării, energia vibrațiilor se obține diferită de (21.124).

Pentru frecvențele dublu și triplu degenerate, în suma termenilor liniari din expresia (21.124) există câte doi sau câte trei termeni identici, ea putîndu-se scrie sub forma (vezi (21.14))

$$E_{v_1, v_2, v_3, \dots}^0 = \sum_i v_i \left( v_i + \frac{s_i}{2} \right), \quad (22.70)$$

unde  $s_i = 1, 2, 3$  pentru vibrațiile dublu și, respectiv, triplu degenerate, iar însumarea se face după diverse frecvențe ale vibrațiilor normale. În particular, pentru molecula  $CH_4$  obținem

$$E_{v_A, v_E, v_{F_2}, v_{F_3}} = v_A \left( v_A + \frac{1}{2} \right) + v_E (v_E + 1) + v_{F_2}' \left( v_{F_2}' + \frac{3}{2} \right) + v_{F_3}'' \left( v_{F_3}'' + \frac{3}{2} \right). \quad (22.71)$$

În locul termenilor pătratici de tipul  $\alpha_{ik} \left( v_i + \frac{1}{2} \right) \left( v_k + \frac{1}{2} \right)$ , în (21.124) apar, așa cum se poate arăta [318], două feluri de termeni condiționați de anarmonicitate: termeni de tipul  $d_{ik} \left( v_i + \frac{s_i}{2} \right) \left( v_k + \frac{s_k}{2} \right)$ , care diferă numai prin înlocuirea lui  $v_i + \frac{1}{2}$  și  $v_k + \frac{1}{2}$  prin  $v_i + \frac{s_i}{2}$  și  $v_k + \frac{s_k}{2}$ , și termeni suplimentari de același ordin, care depind de numerele cuantice ale nivelelor de vibrație degenerate în lipsa anarmonicității. Existența termenilor suplimentari conduce la despicarea acestor nivele.

Pentru cazul cel mai simplu al unei molecule liniare simetrice de tip  $CO_2$ , pentru vibrația de deformare dublu degenerată (vezi § 22.3, p. 782), în afară de numărul cuantic  $v$  se introduce numărul cuantic  $l$ , care capătă valorile

$$\begin{aligned} l &= v, v-2, \dots, 0 \text{ pentru } v \text{ par,} \\ l &= v, v-2, \dots, 1 \text{ pentru } v \text{ impar} \end{aligned} \quad (22.72)$$

și care are o semnificație fizică foarte simplă. El determină valoarea momentului cinetic  $M_p^{(vibr)} = \hbar l$ , legat de vibrații și orientat de-a lungul axei moleculei. Menționăm că, pentru vibrațiile dublu degenerate, gradul de degenerescență al nivelului cu  $v$  dat este  $v+1$ . Nivelele cu  $l=0$

\* Analog cazului oscilatorului tridimensional (16.70), avem energia vibrațiilor de deformare după axele  $x$  și  $y$  egală cu  $v \left( v_x + \frac{1}{2} \right) + v \left( v_y + \frac{1}{2} \right) = v(v+1)$ , unde  $v = v_x + v_y$

și  $v_x = 0, 1, 2, \dots$ ,  $v_y = 0, 1, 2, \dots$ , adică pentru un  $v$  dat sînt posibile  $v+1$  combinații între  $v_x$  și  $v_y$ .

sînt nedegenerate, iar nivelele cu  $l > 0$  sînt dublu degenerate; pentru  $v=1$  avem nivelul dublu degenerat cu  $l=1$ , care nu se poate despica, iar pentru  $v > 1$  nivele degenerate, care în cazul existenței anarmonicității se pot despica în două (pentru  $v=2$  și  $v=3$ ) sau mai multe componente. Expresia energiei vibrațiilor este de forma [318], [53]

$$\begin{aligned} E &= v_1 \left( v_1 + \frac{1}{2} \right) + v_2 (v_2 + 1) + v_3 \left( v_3 + \frac{1}{2} \right) + d_{11} \left( v_1 + \frac{1}{2} \right)^2 + d_{22} (v_2 + 1)^2 + \\ &+ d_{33} \left( v_3 + \frac{1}{2} \right)^2 + d_{12} \left( v_1 + \frac{1}{2} \right) (v_2 + 1) + d_{23} \left( v_1 + \frac{1}{2} \right) \left( v_3 + \frac{1}{2} \right) + \\ &+ d_{23} (v_2 + 1) \left( v_3 + \frac{1}{2} \right) + g_{22} l^2, \end{aligned} \quad (22.73)$$

unde prin  $v_1$ ,  $v_2$  și  $v_3$  s-au notat frecvențele vibrațiilor normale simetrice, de deformare și antisimetrică\*. Existența ultimului termen, în care constanta  $g_{22}$  depinde de anarmonicitate, provoacă despicarea tuturor nivelelor cu  $v_2 > 1$  într-un număr de componente egal cu numărul valorilor  $l$  din (22.72), adică în  $\frac{v_2}{2} + 1$  componente pentru un  $v_2$  par și în  $\frac{v_2}{2} + \frac{1}{2}$  componente pentru un  $v_2$  impar; prin urmare, prima armonică ( $v_2=2$ ) și a doua armonică ( $v_2=3$ ) se despică în două componente, armonică a treia ( $v_2=4$ ) și a patra ( $v_2=5$ ) în trei componente ș.a.m.d.\*\*.

Tabela 22.12

Dublarea l pentru molecula HCN		
Valorile lui J	Frecvențele tranzițiilor în MHz	$q = \frac{\Delta E}{J(J+1)}$
6	9423,3	224,365
8	16147,8	224,274
9	20181,4	224,238
10	24660,4	224,185
11	29585,1	224,129
12	34953,5	224,061

Pentru componentele cu  $l > 0$ , dubla degenerare se ridică dacă ținem seama de interacțiunea dintre vibrații și rotații, fapt care conduce la așa-zisa dedublare  $l$ . O asemenea dedublare are loc în cazul moleculelor liniare atât de tipul  $CO_2$ , cât și de tipul moleculei de acid cianhidric HCN; formula (22.73) este valabilă și pentru moleculele liniare nesimetrice de tipul HNC, numai că în acest caz dispăre împărțirea vibrațiilor nedegenerate în simetrice și antisimetrice\*\*\*. Pentru  $l=1$ , mărimea dedublării  $l$  se exprimă cu ajutorul formulei aproximative [70], [71]

$$\Delta E = \frac{q}{2} (v_2 + 1) J(J+1), \quad (22.74)$$

\* Aceste vibrații normale corespund tipurilor de simetrie  $A_{1g} (\Sigma_g^+)$ ,  $E_{1u} (\Pi_u)$  și respectiv,  $A_{1u} (\Sigma_u^+)$ ; vezi tabela, 22.9, p. 794.

\*\* Pentru  $l=0, 1, 2, 3, \dots$ , simetria acestor componente este  $A_{1g} (\Sigma_g^+)$ ,  $E_{1u} (\Pi_u)$ ,  $E_{2g} (\Delta_g)$ ,  $E_{3u} (\Phi_u)$  ș.a.m.d.

\*\*\* Vibrațiile nedegenerate  $v_1$  și  $v_3$  sînt de tipul  $A_1$ , iar vibrația dublu degenerată  $v_2$  este de tipul  $E_1$ .

unde  $J$  este numărul cuantic de rotație. Tranzițiile dintre subnivelele care se obțin se pot observa pentru molecule de tip HCN în absorbția de microunde; în particular, pentru starea  $v_3 = 1$  a moleculei HCN se observă tranzițiile pentru care datele sînt trecute în tabela 22.12.

Așa cum arată tabela,  $q$  este aproape constant și are valoarea de aproximativ 224 MHz =  $0,075 \text{ cm}^{-1}$ . Descreșterea neînsemnată a lui  $q$  o dată cu creșterea lui  $J$  se explică prin existența termenilor care conțin pe  $[J(J+1)]^2$  și care sînt lăsați deoparte la deducerea formulei (22.74).

## Spectrele de vibrație ale moleculelor poliatomice

### § 23.1. REGULILE DE SELECTIE ÎN CAZUL SPECTRELOR DE VIBRAȚIE

Am subliniat în capitolul 17 (p. 558) că spectrele de vibrație se studiază destul de mult prin metodele spectroscopiei de infraroșu și ale spectrelor Raman. În domeniul infraroșu al spectrului se observă, de regulă, spectrele de absorbție, corespunzătoare tranzițiilor de pe nivelele de vibrație inferioare pe cele superioare. În efect Raman se observă liniile Stokes, care și ele corespund tranzițiilor de pe nivelele de vibrație inferioare pe cele superioare.

O importanță deosebită prezintă regulile de selecție. Analog cazului moleculelor biatomice, există regula de selecție pentru vibrațiile armonice, regulă perturbată în cazul existenței anarmonicității. Afară de aceasta — și lucrul acesta este deosebit de important — există reguli de selecție legate de simetria vibrațiilor.

În cazul unor vibrații pur armonice, pentru fiecare vibrație normală este valabilă regula de selecție (22.32),  $\Delta v = \pm 1$  și sînt posibile tranzițiile pentru care

$$\Delta v_i = v_i' - v_i'' = 1, \quad \Delta v_j = 0 \quad (j \neq i), \quad (23.1)$$

adică energia vibrației normale date (a  $i$ -a) variază cu mărimea unei cuante de vibrație, energia tuturor celorlalte vibrații normale rămînînd constantă. În absorbția în infraroșu și în spectrele Raman (linii Stokes) obținem tranzițiile

$$(v_1, v_2, \dots, v_i, \dots, v_k) \rightarrow (v_1, v_2, \dots, v_i + 1, \dots, v_k), \quad (23.2)$$

corespunzătoare frecvențelor  $\nu_i$  ale vibrațiilor normale, frecvențe *fundamentale*.

În cazul existenței anarmonicității, regula de selecție (23.1) se perturbă și devin posibile tranzițiile pentru care fie un număr cuantic variază cu mai mult de unitate, fie are loc o variație concomitentă a cîtorva numere cuantice (cu 1 sau mai mult). Drept rezultat se obțin armonice ( $\Delta v_i > 1$ )



și frecvențe de intercombinație ( $\Delta v_i \neq 0$ ,  $\Delta v_j \neq 0$ ) (vezi § 21.7, p. 763); analog cu (23.2) avem tranzițiile

$$\left. \begin{aligned} (v_1, v_2, \dots, v_i, \dots, v_k) &\rightarrow (v_1, v_2, \dots, v_i + 2, \dots, v_k) & (\Delta v_i = 2), \\ (v_1, v_2, \dots, v_i, \dots, v_j, \dots, v_k) &\rightarrow (v_1, v_2, \dots, v_i + 1, \dots, v_j \pm 1, \dots, v_k) & (\Delta v_i + |\Delta v_j| = 2), \\ (v_1, v_2, \dots, v_i, \dots, v_k) &\rightarrow (v_1, v_2, \dots, v_i + 3, \dots, v_k) & (\Delta v_i = 3), \\ \dots &\dots & \dots \end{aligned} \right\} \quad (23.3)$$

pentru care suma variațiilor absolute ale numerelor cuantice de vibrație este 2, 3, 4, ...:

$$\delta = \sum_{i=1}^k |\Delta v_i| = 2, 3, 4, \dots \quad (23.4)$$

Frecvențele tranzițiilor care se obțin sînt aproximativ egale cu  $2\nu_i$ ,  $\nu_i \pm \nu_j$ ,  $3\nu_i$ ,  $2\nu_i \pm \nu_j$ ,  $\nu_i \pm \nu_j \pm \nu_k$  ș.a.m.d. În mod corespunzător, asemenea tranziții se notează de obicei cu  $2\nu_i$ ,  $\nu_1 + \nu_2$ ,  $\nu_4 - \nu_5$ ,  $3\nu_6$ ,  $\nu_1 + \nu_4 - \nu_5$  ș.a.m.d. Probabilitățile tranzițiilor (23.3) descresc o dată cu creșterea lui  $\delta$  și sînt cu atît mai mici față de probabilitățile tranzițiilor (23.2) pentru care  $\delta = 1$ , cu cît anarmonicitatea este mai puțin pronunțată.

Regula de selecție (23.1) este valabilă atunci cînd are loc concomitent armonicitatea mecanică, adică energia potențială este o funcție pătratică (21.28), și armonicitatea electrooptică, adică momentul de dipol și polarizabilitatea sînt funcții liniare de coordonate de vibrație (vezi § 20.2, p. 691 și p. 693). Nerespectarea regulii de selecție (23.1) și apariția tranzițiilor (23.3) pot avea loc atît ca urmare a anarmonicității mecanice, cît și ca urmare a anarmonicității electrooptice. Anarmonicitatea mecanică este determinată în primul rînd de termenii de gradul al treilea și al patrulea din expresia energiei potențiale (vezi (21.125)). Anarmonicitatea optică este determinată de dependența neliniară a momentului de dipol și polarizabilității de coordonatele de vibrație; analog cu (20.63) și (20.64), componentele momentului de dipol și ale tensorului de polarizabilitate în cazul general sînt de forma\*

$$P_\lambda(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_k) = (P_\lambda)_0 + \sum_i \left( \frac{\partial P_\lambda}{\partial \xi_i} \right)_0 \xi_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left( \frac{\partial^2 P_\lambda}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \right)_0 \xi_i \xi_j + \dots \quad (23.5)$$

și

$$\alpha_{\lambda\mu}(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_k) = (\alpha_{\lambda\mu})_0 + \sum_i \left( \frac{\partial \alpha_{\lambda\mu}}{\partial \xi_i} \right)_0 \xi_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left( \frac{\partial^2 \alpha_{\lambda\mu}}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \right)_0 \xi_i \xi_j + \dots \quad (23.6)$$

Termenii de gradul al doilea sau mai mult din aceste dezvoltări condiționează posibilitatea realizării tranzițiilor cu  $\delta \geq 2$  chiar în lipsa anarmonicității mecanice.

Într-adevăr, elementele de matrice de tipul  $(v'_i | \xi_i^2 | v''_i)$  și  $(v'_i v'_j | \xi_i \xi_j | v''_i v''_j)$  sînt diferite de zero pentru vibrațiile care nu prezintă o anarmonicitate mecanică pentru  $|\Delta v_i| = 2$  și pentru  $|\Delta v_i| = 1$ , respectiv  $|\Delta v_j| = 1$  (vezi § 20.3, p. 695), adică pentru  $\delta = 2$ , ceea ce conduce la apariția primei armonici  $2\nu_i$  a vibrației a  $i$ -a și a frecvențelor de intercombinație egale cu suma și cu diferența frecvențelor fundamentale, corespunzătoare vibrațiilor a  $i$ -a și a  $j$ -a.

\* În legătură cu fundamentarea formulelor generale (23.5) și (23.6), vezi sfîrșitul

$\nu_i + \nu_j$  și  $\nu_i - \nu_j$  ( $\nu_i > \nu_j$ ). Ca urmare a existenței termenilor de gradul al treilea în (23.5) și (23.6), devin posibile tranzițiile cu  $\delta = 3$  ș.a.m.d.

Existența anarmonicității mecanice duce la aceea că pot fi diferite de zero și elementele de matrice de tipul  $(v'_i | v'_j | \dots | \xi_i | v''_i | v''_j | \dots | v''_k | \dots)$  pentru  $|\Delta v_i| > 1$  și  $|\Delta v_j| \neq 0$  ( $i \neq j$ ) care se iau acum în raport cu funcțiile de undă ale oscilatorilor anarmonici legați între ei; în felul acesta, chiar în lipsa anarmonicității electrooptice (adică în cazul prezenței în (23.5) și (23.6) numai a termenilor liniari în  $\xi_i$ ), este posibilă apariția armonicilor și a frecvențelor de intercombinație. În cazul general, apariția armonicilor și a frecvențelor de intercombinație este determinată simultan atît de anarmonicitatea mecanică, cît și de cea electrooptică; o dată cu creșterea lor crește și probabilitatea tranzițiilor corespunzătoare.

Cu ocazia cercetării absorbției în infraroșu și a liniilor Stokes din spectrele Raman la temperaturi obișnuite, de regulă o mare parte din molecule (uneori chiar majoritatea covârșitoare) se găsesc în starea de vibrație de zero. Ca urmare se observă preferențial sau chiar exclusiv tranziții de pe nivelul de vibrație de zero,

$$(0, 0, 0, \dots, 0) \rightarrow (v_1, v_2, v_3, \dots, v_k). \quad (23.7)$$

Obținem schema (21.131), care, sub formă prescurtată, poate fi scrisă astfel:

$$\begin{array}{ll} \text{frecvențe fundamentale} & \nu_1, \nu_2, \nu_3, \dots, \nu_k; \\ \text{armonice} & 2\nu_1, 3\nu_1, \dots; 2\nu_2, 3\nu_2, \dots; \dots \\ \text{frecvențe compuse} & \nu_1 + \nu_2, \nu_1 + \nu_2 + \nu_3, 2\nu_1 + \nu_2, \dots \end{array} \quad (23.8)$$

Observăm că, spre deosebire de (23.3), din schemă lipsesc frecvențele-diferență de tipul  $\nu_1 - \nu_2$ ,  $\nu_1 + \nu_2 - \nu_3$ ,  $2\nu_1 - \nu_2$  ș.a.m.d.

Pentru o moleculă poliatomică a cărei configurație de echilibru se bucură de o anumită simetrie, se obțin și anumite reguli de selecție pentru tranzițiile de vibrație, diferite pentru spectrul infraroșu și spectrele Raman. Aceste reguli de selecție sînt condiționate de simetria stărilor de vibrație care se combină, cum și de simetria componentelor  $P_\lambda$  ale momentului de dipol  $\mathbf{P}$  sau, respectiv, a componentelor  $\alpha_{\lambda\mu}$  ale tensorului de polarizabilitate  $\alpha$ . La rîndul său, simetria stărilor de vibrație este determinată de simetria diverselor vibrații normale și de numerele cuantice  $v_i$  care caracterizează excitarea lor. Cele mai simple sînt cazurile în care una dintre stările care se combină este total simetrică; în asemenea cazuri, tranziția este permisă dacă simetria componentelor  $P_\lambda$  sau  $\alpha_{\lambda\mu}$  coincide cu simetria celeilalte stări de vibrație. De aici rezultă imediat regula de selecție pentru absorbția în infraroșu sau efect Raman, corespunzătoare cazului celui mai important al frecvențelor fundamentale care se obțin cu ocazia tranzițiilor  $(0, 0, \dots, 0) \rightarrow (0, 0, \dots, 1, \dots, 0)$  din starea de vibrație de zero, care totdeauna este total simetrică, în stări în care este excitată cuanta uneia dintre vibrațiile normale ( $v_i = 1$ ,  $v_j = 0$  ( $i \neq j$ )). Sînt permise tranzițiile pentru care simetria componentei în cauză a momentului de dipol sau a tensorului de polarizabilitate coincide cu simetria vibrației normale date. Aplicînd tabelele 22.1–22.11 din capitolul precedent, obținem dintr-o dată regulile de selecție atît pentru spectrele infraroșii, cît și pentru spectrele Raman. Vibrațiile cărora le corespund tranziții permise poartă denumirea de *active*, 809

iar vibrațiile cărora le corespund tranziții interzise poartă denumirea de *inactive*. În spectrele infraroșii (sau în spectrele Raman) sînt active vibrațiile pentru care în coloanele corespunzătoare din tabelă stau componentele momentului de dipol (sau componentele tensorului de polarizabilitate). De exemplu, pentru o moleculă cu simetria  $C_{2v}$  (vezi tabela 22.1, p. 777), în spectrele infraroșii sînt active vibrațiile tipurilor de simetrie  $A_1$ ,  $B_1$  și  $B_2$ , iar în spectrele Raman vibrațiile tuturor tipurilor de simetrie. Pentru molecula  $H_2O$ , care se bucură de o simetrie  $C_{2v}$ , sînt posibile vibrațiile de tipul  $A_1$  și  $B_2$  (vibrații în planul moleculei), de aceea pentru ea toate cele trei frecvențe de vibrație sînt active atît în spectrele infraroșii, cît și în spectrele Raman. În cazul unei molecule cu o simetrie  $C_{3v}$  (vezi tabela 22.3, p. 792), în spectrele infraroșii și în spectrele Raman sînt active vibrațiile de tipul  $A_1$  și  $E$  (posibile pentru molecula  $NH_3$ ) și inactive vibrațiile de tipul  $A_2$  (posibile numai pentru molecule mai complicate cu această simetrie \*).

Vibrațiile total simetrice, pentru care simetria moleculei nu se schimbă, sînt totdeauna active în efect Raman, deoarece tensorul de polarizabilitate are totdeauna componente care nu se modifică cu ocazia diverselor operații de simetrie și care fac parte din categoria vibrațiilor total simetrice. În cazul grupurilor  $C_{2v}$  și  $C_{3v}$  este vorba de simetria  $A_1$ , pentru grupurile  $D_{2h}$  de simetria  $A_g$ . În spectrul infraroșu, vibrațiile total simetrice sînt active numai la moleculele care au un moment de dipol ( $P_0 \neq 0$ ), acesta este care nu au, ca urmare a simetriei, un moment de dipol ( $P_0 = 0$ ), acesta este numai pentru configurația de echilibru, dar și pentru oricare configurație care se obține cu prilejul vibrațiilor total simetrice. În cazul moleculelor care au un moment de dipol ( $P_0 \neq 0$ ), acesta variază cu ocazia vibrațiilor total simetrice, variind concomitent și tensorul de polarizabilitate, motiv pentru care vibrațiile total simetrice sînt active atît în spectrele infraroșii, cît și în spectrele Raman (de exemplu la molecule cu simetria  $C_{2v}$  și  $C_{3v}$ ).

În cazul moleculelor care au un centru de simetrie, componentele momentului de dipol aparțin totdeauna tipurilor impare de simetrie, iar componentele tensorului de polarizabilitate tipurilor pare de simetrie (vezi § 22.2, p. 780). Ca rezultat, vibrațiile impare sînt active în spectrul infraroșu, inactive în efect Raman și, invers, vibrațiile pare sînt active în efect Raman și inactive în spectrul infraroșu. În felul acesta are loc o *interdicție alternativă*, analogă interdicției alternative (4.153), (4.154) (vezi p. 135). Este important de subliniat că interdicția alternativă exclude apariția simultană a aceleiași frecvențe fundamentale în spectrul infraroșu și în spectrul Raman, însă de aici nu rezultă că vibrațiile inactive în spectrul infraroșu trebuie să se manifeste obligatoriu în efect Raman și invers. Pot exista vibrații inactive în ambele cazuri. Drept exemplu de reguli de selecție pentru molecule care se bucură de un centru de simetrie pot servi moleculele cu simetria  $D_{2h}$ . În conformitate cu tabela 22.2 (p. 779), din cele opt tipuri posibile de vibrații

$A_g, A_u, B_{1g}, B_{1u}, B_{2g}, B_{2u}, B_{3g}, B_{3u}$ , vibrațiile  $B_{1u}, B_{2u}$  și  $B_{3u}$  sînt active în spectrul infraroșu și inactive în efect Raman, vibrațiile  $A_g, B_{1g}, B_{2g}$  și  $B_{3g}$  sînt active în efect Raman și inactive în spectrul infraroșu, iar vibrația  $A_u$  este inactivă atît în spectrul infraroșu, cît și în efect Raman. În cazul moleculei de etilenă  $C_2H_4$ , care are 12 vibrații posibile (vibrații de toate tipurile de simetrie, cu excepția  $B_{3g}$ , vezi fig. 22.7, p. 781), în spectrul infraroșu sînt active: 1 vibrație  $B_{1u}$ , 2 vibrații  $B_{2u}$  și 2 vibrații  $B_{3u}$ , adică 5 vibrații, iar în efect Raman sînt active 3 vibrații  $A_g$ , 2 vibrații  $B_{1g}$  și 1 vibrație  $B_{2g}$ , în total 6 vibrații; a douăsprezecea vibrație  $A_u$  este în general inactivă.

Pentru armonicele care se obțin cu ocazia tranzițiilor  $(0, 0, \dots, 0) \rightarrow (0, 0, \dots, v_i, \dots, 0)$  ( $v_i > 1$ ), regulile de selecție sînt foarte simple pentru vibrațiile nedegenerate. În acest caz, pentru  $v_i$  pari starea de vibrație excitată este total simetrică și tranzițiile sînt permise în efect Raman pentru componentele total simetrice ale tensorului de polarizabilitate, iar în cazul unor  $v_i$  impari starea de vibrație excitată se bucură de simetria vibrației normale date și sînt permise tranziții pentru componentele  $P_\lambda$  sau  $\alpha_{\lambda\mu}$  cu aceeași simetrie. De exemplu, pentru molecula  $C_2H_4$ , armonicele vibrațiilor cu simetria  $B_{1u}, B_{2u}, B_{3u}$  pentru  $v_i = 2, 4, \dots$  sînt total simetrice (simetria  $A_g$ ) și active în efect Raman, iar pentru  $v_i = 3, 5, \dots$  au simetria  $B_{1u}, B_{2u}, B_{3u}$  și în mod corespunzător sînt active în absorbția în infraroșu. Pentru frecvențele de intercombinație care se obțin cu ocazia tranzițiilor de tipul (23.7) dacă cel puțin două numere cuantice sînt diferite de zero ( $v_i \neq 0, v_j \neq 0$ ), regulile de selecție în cazul vibrațiilor nedegenerate pot fi găsite cu ușurință, determinînd simetria stării de vibrație totale cu ajutorul tabelelor conținînd tipurile de simetrie. De exemplu, pentru molecula  $C_2H_4$  în cazul excitării simultane a frecvențelor fundamentale  $v'$  cu simetria  $B_{1g}$  și  $v''$  cu simetria  $B_{3u}$ , simetria stării de vibrație totale se găsește cu ajutorul tabelii 22.2 (p. 779) prin combinarea tipurilor de simetrie  $B_{1g}$  și  $B_{3u}$ , ceea ce dă tipul de simetrie  $B_{2u}$  (în cazul operației  $i \cdot 1 \cdot (-1) = -1$ , în cazul operației  $C_2^{(v)} 1 \cdot (-1) = -1$ , în cazul operației  $C_2^{(v)} (-1) \cdot (-1) = 1$ ) și tranziția este permisă în absorbția în infraroșu pentru componenta  $P_y$ ; în spectru se obține frecvența de intercombinație  $v' + v''$ .

În cazul general cînd ambele stări de vibrație care se combină sînt parțial simetrice, combinarea lor se caracterizează printr-o anumită simetrie și tranziția este permisă dacă simetria componentelor  $P_\lambda$  sau  $\alpha_{\lambda\mu}$  coincide cu această *simetrie rezultantă*.

În particular, pentru stările de vibrație cu aceeași paritate (două pare sau două impare)\*, tipul de simetrie rezultat este par, tranziția este permisă în efect Raman ( $\alpha_{\lambda\mu}$  par) și interzisă în absorbția în infraroșu ( $P_\lambda$  impar); situația inversă are loc pentru stări de paritate opusă, care dau un tip de simetrie rezultat impar. Obținem regulile de selecție:

$$\begin{array}{ll} \text{absorbția în infraroșu} & g - u, \\ \text{Raman} & g - g, u - u, \end{array} \quad (23.9)$$

\* Se poate ușor arăta că starea de vibrație este pară dacă  $\sum v_i$  pentru toate vibrațiile impare este pară și impară dacă această sumă este impară.

\* De exemplu pentru molecula de izobutan  $CH(CH_3)_3$ .

care duc la interdicția alternativă care, în felul acesta, este valabilă nu numai pentru frecvențele fundamentale, dar și pentru oricare tranziții între nivelele de vibrație ale moleculelor care se bucură de un centru de simetrie. Menționăm că interdicția alternativă este perturbată atunci când simetria se abate de la o simetrie centrală. În cazul moleculelor aflate în fază gazoasă, interdicția se respectă riguros; în cazul moleculelor din lichide și soluții se observă unele nerespectări: frecvențele intense în spectrele infraroșii dau în efectul Raman linii slabe și invers. Acest lucru este condiționat de faptul că, în cazul interacțiunilor dintre molecula în cauză și cele înconjurătoare, simetria centrală este doar aproximativă și nu riguroasă, așa cum se întâmplă la o moleculă liberă.

Pentru stările nedegenerate, simetria rezultantă se determină cu ajutorul tabelelor tipurilor de simetrie, ca și simetria stării de vibrație totale în cazul excitației simultane a două frecvențe aparținând vibrațiilor normale (vezi mai sus).

Pentru stările degenerate, utilizând metoda teoriei grupurilor, putem găsi simetria rezultantă pentru oricare combinații de stări cu simetrie diferită. Pentru grupurile cele mai importante, datele respective sînt prezentate în tabela 23.1, care permite să se determine simetria rezultantă după simetria celor două stări care se combină. Această tabelă poate fi de asemenea utilizată pentru găsirea simetriei stărilor de vibrație totale în cazul excitației simultane a două vibrații normale. În ultimele coloane ale tabelului este indicată simetria armonicilor ( $v > 1$ ) pentru vibrațiile normale ale tipurilor de simetrie degenerate corespunzătoare.

De exemplu, pentru molecula  $\text{CH}_4$  frecvența de intercombinație  $\nu_3 - \nu_4$  corespunde tranziției  $(0, 0, 1, 0) - (0, 0, 0, 1)$  dintre nivelele de vibrație cu simetria  $F_2^*$ . Simetria rezultantă (conform tabelului) este  $F_2 \times F_2 = A_1 + E + F_1 + F_2$  și tranziția este permisă atât în absorbția în infraroșu, cât și în efect Raman. Frecvența de intercombinație  $\nu_2 + 2\nu_4$  corespunde tranziției  $(0, 0, 0, 0) - (0, 1, 0, 2)$  din starea fundamentală în starea în care este excitată frecvența fundamentală  $\nu_2$  cu simetria  $E$  și prima armonică  $2\nu_4$  a frecvenței  $\nu_4$  cu simetria  $F_2$ . În conformitate cu tabela, simetria armonice este  $A_1 + E + F_2$ , iar simetria stării de vibrație totale este  $(A_1 + E + F_2) \times E$ , ceea ce dă  $A_1 + A_2 + 2E + F_1 + F_2 (A_1 \times E = E, E \times E = A_1 + A_2 + E, F_2 \times E = F_1 + F_2)$ , și tranziția este de asemenea permisă atât în absorbția în infraroșu, cât și în efect Raman.

Pentru deducerea regulilor de selecție\*\* legate de simetria configurației de echilibru a moleculei, este necesar să analizăm comportarea față de operațiile de simetrie a elementelor de matrice corespunzătoare

$$(M_\lambda)_{kl} = \int \psi_k^* M_\lambda \psi_l d\xi. \quad (23.10)$$

unde  $M_\lambda$  este componenta momentului de dipol sau a tensorului de polarizabilitate,  $\psi_k$  și  $\psi_l$

\* În legătură cu notarea frecvențelor moleculei  $\text{CH}_4$ , vezi mai jos, p. 837.

\*\* Deducerea regulilor de selecție pentru armonice și frecvențe de intercombinație a fost dată de Tisza [315]; vezi și articolul lui Kompaneț [316].

funcțiile de undă de vibrație ale stărilor care se combină. În (23.10) integrarea se face după coordonatele de vibrație normale.

Dacă funcțiile  $\psi_k$  și  $\psi_l$  se transformă după reprezentările  $\Gamma_k$  și  $\Gamma_l$ , iar componentele  $M_\lambda$  după reprezentarea  $\Gamma_M$ , atunci elementele de matrice (23.10) se transformă după o reprezentare care este produsul ortogonal  $\Gamma_k \times \Gamma_M \times \Gamma_l$  și sînt diferite de zero (adică tranziția va fi permisă) dacă  $\Gamma_k \times \Gamma_M \times \Gamma_l$  conține reprezentarea identică (vezi § 4.8, p. 139).

Reprezentările ireductibile  $\Gamma_M$  se găsesc cu ajutorul tabelelor 22.1–22.11; apartenența componentelor  $P_\lambda$  și  $\alpha_{\lambda\mu}$  la un anumit tip de simetrie înseamnă că ele se transformă după reprezentările ireductibile corespunzătoare. Dacă aceste reprezentări sînt unidimensionale, atunci fiecare componentă  $M_\lambda$  se transformă identic cu ocazia operațiilor de simetrie; dacă acestea sînt bi- și tridimensionale, atunci două sau trei din componente se transformă una printr-alta (de exemplu  $P_x$  și  $P_y$  sau  $\alpha_{xx}$  și  $\alpha_{yy}$  pentru tipul de simetrie  $E$ , în cazul axei preferențiale  $z$  pentru grupul de simetrie medie, și  $P_x, P_y, P_z$  sau  $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$  pentru tipul de simetrie  $F$ , în cazul grupurilor de simetrie superioară).

Reprezentările  $\Gamma_k$  sau  $\Gamma_l$  pentru stările de vibrație se determină prin legea de transformare a funcțiilor de vibrație corespunzătoare; pentru găsirea acestora se poate porni de la forma aproximativă a acestor funcții luate drept produse de funcții de undă a  $h$  oscilatori armonici (vezi p. 694;  $\xi$  din (20.45) este o coordonată fără dimensiune):

$$\psi_l(\xi) = \psi_{v_1}(\xi_1) \psi_{v_2}(\xi_2) \dots \psi_{v_h}(\xi_h) = c \exp \left( - \sum_i \frac{\xi_i^2}{2} \right) H_{v_1}(\xi_1) H_{v_2}(\xi_2) \dots H_{v_h}(\xi_h). \quad (23.11)$$

Factorul exponențial nu se schimbă cu ocazia operațiilor de simetrie\*, polinomul hermitic  $H_v(\xi)$  se transformă ca  $\xi^v$  și de aceea funcțiile de undă  $\psi_l(\xi)$  se transformă ca  $\xi_{v_1}^{v_1} \xi_{v_2}^{v_2} \dots \xi_{v_h}^{v_h}$ . În particular, pentru starea fundamentală  $v_1 = v_2 = \dots = v_h = 0$ , funcția de undă  $\psi_{0,0,\dots,0}(\xi)$  este invariantă în raport cu toate operațiile de simetrie ( $H_0(\xi_1) H_0(\xi_2) \dots H_0(\xi_h) = \text{const}$ ) și, prin urmare, aparține tipului total simetric (reprezentarea  $\Gamma_0$ ), iar pentru starea  $v_i = 1, v_j = 0$  ( $j \neq i$ ) funcția  $\psi_{1,0,\dots,1,\dots,0}(\xi)$  se transformă pur și simplu ca și coordonata normală  $\xi_i$  a singurei vibrații excitate, după reprezentarea ireductibilă  $\Gamma_i$ , care se găsește cu ajutorul tabelelor 22.1–22.11. În cazul general, produsele  $\xi_1^{v_1} \xi_2^{v_2} \dots \xi_h^{v_h}$  (prin urmare și funcțiile de undă) se transformă în conformitate cu produsul drept  $\Gamma_1^{v_1} \times \Gamma_2^{v_2} \times \dots \times \Gamma_h^{v_h}$ , unde  $\Gamma_i^{v_i}$  sînt reprezentările pentru funcțiile de undă corespunzătoare armonicilor. Pentru vibrațiile nedegenerate  $\xi_i^{v_i}$  este invariant în cazul unui  $v_i$  par (reprezentarea  $\Gamma_0$ ) și se transformă ca  $\xi_i$  în cazul unui  $v_i$  impar (reprezentarea  $\Gamma_i$ ); pentru vibrațiile degenerate, reprezentările  $\Gamma_i^{v_i}$  sînt prezentate în ultimele coloane din tabela 23.1 (pentru valorile lui  $v_i$  cuprinse între 2 și 4–6). Partea principală a acestei tabele dă produsele directe  $\Gamma_i \times \Gamma_j$  și cu ajutorul ei se pot găsi produsele  $\Gamma_1^{v_1} \times \Gamma_2^{v_2} \times \dots \times \Gamma_h^{v_h}$ . Calculul tabelii 23.1 s-a efectuat prin metodele teoriei reprezentărilor, cu luarea în considerare a caracterelor (vezi [137] și [138]).

În cazul în care se cunosc reprezentările  $\Gamma_M$  pentru componentele  $P_\lambda$  și  $\alpha_{\lambda\mu}$  și reprezentările  $\Gamma_k$  și  $\Gamma_l$  pentru stările care se combină, construind  $\Gamma_k \times \Gamma_M \times \Gamma_l$ , găsim cu ușurință regulile de selecție. Dacă  $\Gamma_k = \Gamma_0$  (în particular pentru cazul tranzițiilor din starea de vibrație fundamentală), atunci  $\Gamma_0 \times \Gamma_M \times \Gamma_l = \Gamma_M \times \Gamma_l$ . Reprezentarea  $\Gamma_M \times \Gamma_l$  conține  $\Gamma_0$  numai

\* Pentru vibrațiile nedegenerate  $\xi_i^2 = \xi_i^2$ , pentru vibrațiile degenerate  $(\xi_{jI}^2 + \xi_{jII}^2 + \dots) = (\xi_{jI}^2 + \xi_{jII}^2 + \dots)$ ; drept rezultat  $\frac{1}{2} \sum_i \xi_i^2 = \frac{1}{2} \sum_i \xi_i^2$ .

\*\* Pentru vibrațiile dublu și triplu degenerate,  $\xi_j^{v_j}$  trebuie înlocuit prin  $\xi_{jI}^{v_j'} \xi_{jII}^{v_j''}$  ( $v_j' + v_j'' = v_j$ ) și  $\xi_{jI}^{v_j'} \xi_{jII}^{v_j''} \xi_{jIII}^{v_j'''} (v_j' + v_j'' + v_j''' = v_j)$ .

\*\*\* Reprezentările  $\Gamma_i^{v_i}$  ( $v_i = 2, 3, \dots$ ) constituie așa-zisa parte simetrică a produselor drepte  $\Gamma_i \times \Gamma_i, \Gamma_i \times \Gamma_i \times \Gamma_i, \dots$  (vezi, de exemplu, [315] și [55], vol. II, p. 179), care determină pentru vibrațiile normale degenerate transformările ansamblurilor de produse  $\xi_{iI}^2, \xi_{iII}^2, \xi_{iIII}^2$  ( $v_i = 2$ );  $\xi_{iI}^3, \xi_{iII}^3, \xi_{iIII}^3$  ( $v_i = 3$ ) ș.a.m.d.

**creșterea rezistenței pentru diversele combinații de stări degenerate**

Simetria rezultatului pentru diversele combinații de stări degenerate

$C_{3v}$	$A_1$	$A_2$	$E$	$v = 2$	$v = 3$	$v = 4$	$v = 5$	$v = 6$
$E$	$E$	$E$	$A_1 + A_2 + E$	$A_1 + E$	$A_1 + A_2 + E$	$A_1 + 2E$	$A_1 + A_2 + 2E$	$2A_1 + A_2 + 2E$
$D_{3h}$	$A_1'$	$A_1''$	$A_2'$	$A_2''$	$E'$	$E''$	$v = 2$	$v = 3$
$E'$	$E'$	$E''$	$E'$	$E''$	$A_1' + A_2' + E'$	$A_1'' + A_2'' + E''$	$A_1' + E'$	$A_1' + 2E'$
$E''$	$E''$	$E'$	$E''$	$E'$	$A_1'' + A_2'' + E''$	$A_1' + A_2' + E'$	$A_1'' + E''$	$A_1'' + 2E''$
$D_{3d}$	$A_{1g}$	$A_{1u}$	$A_{2g}$	$A_{2u}$	$E_g$	$E_u$	$v = 2$	$v = 3$
$E_g$	$E_g$	$E_u$	$E_g$	$E_u$	$A_{1g} + A_{2g} + E_g$	$A_{1u} + A_{2u} + E_u$	$A_{1g} + E_g$	$A_{1g} + 2E_g$
$E_u$	$E_u$	$E_g$	$E_u$	$E_g$	$A_{1u} + A_{2u} + E_u$	$A_{1g} + A_{2g} + E_g$	$A_{1u} + E_u$	$A_{1u} + 2E_u$
$D_{6h}$	$A_{1g}$	$A_{1u}$	$A_{2g}$	$A_{2u}$	$B_{2g}$	$B_{2u}$	$E_g$	$v = 2$
$E_g$	$E_g$	$E_u$	$E_g$	$E_u$	$A_{1g} + A_{2g} + B_{2g} + B_{2u}$	$A_{1u} + A_{2u} + B_{2g} + B_{2u}$	$A_{1g} + E_g$	$A_{1g} + 2E_g$
$E_u$	$E_u$	$E_g$	$E_u$	$E_g$	$A_{1u} + A_{2u} + B_{2g} + B_{2u}$	$A_{1g} + A_{2g} + B_{2g} + B_{2u}$	$A_{1u} + E_u$	$A_{1u} + 2E_u$
$D_{5h}$	$A_1'$	$A_1''$	$A_2'$	$A_2''$	$E_1'$	$E_1''$	$E_2'$	$v = 2$
$E_1'$	$E_1'$	$E_1''$	$E_1'$	$E_1''$	$A_1' + A_2' + E_2'$	$A_1'' + A_2'' + E_2''$	$E_1' + E_2'$	$A_1' + E_1' + E_2'$
$E_1''$	$E_1''$	$E_1'$	$E_1''$	$E_1'$	$A_1'' + A_2'' + E_2''$	$A_1' + A_2' + E_2'$	$E_1'' + E_2''$	$A_1'' + E_1'' + E_2''$
$E_2'$	$E_2'$	$E_2''$	$E_2'$	$E_2''$	$E_1' + E_2'$	$E_1'' + E_2''$	$E_2' + E_2''$	$A_1' + E_1' + E_2'$
$E_2''$	$E_2''$	$E_2'$	$E_2''$	$E_2'$	$E_1'' + E_2''$	$E_1' + E_2'$	$E_2'' + E_2'$	$A_1'' + E_1'' + E_2''$

*Continue*

[illegible]

În cazul absorbției de dipol, tranzițiile dintre nivelele de vibrație  $v''_1, v''_2, \dots, v''_k$  (prescurtat  $v''$ ) și  $v'_1, v'_2, \dots, v'_k$  (prescurtat  $v'$ ) se caracterizează prin componentele momentului de dipol al tranziției (vezi (4.51)):

iar în cazul liniilor Stokes ale spectrului Raman prin componentele tensorului de polarizabilitate a tranziției (vezi (17.138))

Intensitățile bandelor de vibrație în spectrul de absorbție în infraroșu, cum și cele ale liniilor de vibrație în spectrul Raman, se determină prin valorile diferite de zero (în conformitate cu regulile de selecție) ale componentelor (23.12) și (23.13); polarizările bandelor și liniilor depind de relațiile dintre valorile diverselor componente.

\* Produsul drept nu depinde de ordinea factorilor și de ordinea înmulțirii lor, adică în cazul lui este satisfăcută legea de comutativitate și cea de asociativitate.

Şi

Pe lângă valorile componentelor  $(P_\lambda)_0$  și  $(\alpha_{\lambda\mu})_0$  pentru configurația de echilibru, valorile (23.14) și (23.15) ale primelor derivate reprezintă o caracteristică a proprietăților electrice ale moleculelor.

Pentru moleculele biatomice la care există o singură coordonată de vibrație normală  $\xi = q = \rho - \rho_e$  (variația lungimii legăturii dintre atomi),

derivatele (23.14) și (23.15) se reduc la derivatele  $\left(\frac{\partial P_{\lambda}}{\partial q}\right)_0$  și  $\left(\frac{\partial \alpha_{\lambda\mu}}{\partial q}\right)_0$ ; în virtutea simetriei axiale a moleculei sînt diferite de zero numai derivatele (în cazul alegerii axei moleculei drept axă  $z$ )

căre caracterizează proprietățile electrice ale legăturii dintre atomi concomitent cu mărimile

Menționăm că pentru moleculele biatomice cu simetria  $D_{\infty h}$ , adică pentru moleculele cu un centru de simetrie care se păstrează în timpul vibrațiilor (vezi p. 684),  $P_0 = 0$  și  $\left(\frac{\partial P}{\partial q}\right) = 0$ . Într-adevăr, în virtutea conservării centrului de simetrie în cazul unor asemenea molecule,  $P(q) = 0$  și, în conformitate cu (20.63), de aici rezultă egalitatea cu zero a tuturor termenilor dezvoltării, ceea ce este posibil doar în cazul egalității cu zero nu numai a lui  $P_0$ , ci și a tuturor termenilor  $P_n$  ( $n \geq 1$ ).

ci, și a tuturor derivatelor  $\left(\frac{\partial^n P}{\partial q^n}\right)_0$ .  $P_0$  și  $\left(\frac{\partial P}{\partial q}\right)_0$  sînt diferite de zero pentru molecule cu simetria  $C_{\infty v}$ , iar  $\alpha_{10}$ ,  $\alpha_{20}$  și  $\left(\frac{\partial \alpha_1}{\partial q}\right)_0$ ,  $\left(\frac{\partial \alpha_2}{\partial q}\right)_0$  atît pentru molecule cu simetria  $C_{\infty v}$ , cît și pentru molecule cu simetrie  $D_{\infty h}$ , adică pentru toate moleculele biatomice. Dat fiind că  $\left(\frac{\partial P}{\partial q}\right) \neq 0$ , moleculele biatomice cu simetria  $C_{\infty v}$  au spectre de vibrație în infraroșu (în absorbție și emisie) și, pentru că  $\left(\frac{\partial \alpha_1}{\partial q}\right) \neq 0$  și  $\left(\frac{\partial \alpha_2}{\partial q}\right) \neq 0$ , toate moleculele biatomice au spectre Raman de vibrație (vezi p. 711).

Pentru moleculele poliatomice, o aproximație rezonabilă este utilizarea schemei de aditivitate, larg utilizată în optica moleculară [4]. În conformitate cu această schemă, mărimea fizică ce caracterizează molecula



în ansamblu se presupune a fi egală cu suma mărimilor corespunzătoare ce caracterizează diversele legături. În particular, momentul de dipol al moleculei și tensorul de polarizabilitate se presupun a fi egale cu

$$\mathbf{P} = \sum_n \mathbf{P}^{(n)}, \quad \alpha = \sum_n \alpha^{(n)}, \quad (23.18)$$

unde  $\mathbf{P}^{(n)}$  și  $\alpha^{(n)}$  sînt momentul de dipol și tensorul de polarizabilitate al legăturii a  $n$ -a, iar sumarea se face după toate legăturile. În mod corespunzător, pentru componentele vectorului  $\mathbf{P}$  și a tensorului  $\alpha$  avem

$$P_\lambda = \sum_n P_\lambda^{(n)} (\lambda = x, y, z); \quad \alpha_{\lambda\mu} = \sum_n \alpha_{\lambda\mu}^{(n)} (\lambda, \mu = x, y, z). \quad (23.19)$$

Dacă admitem că expresia (23.19) este valabilă pentru o moleculă în vibrație, atunci aditivitatea are loc atât pentru valorile de echilibru ( $P_\lambda$ )<sub>0</sub> și ( $\alpha_{\lambda\mu}$ )<sub>0</sub> ale mărimilor  $P_\lambda$  și  $\alpha_{\lambda\mu}$ , cît și pentru derivatele  $\left(\frac{\partial P_\lambda}{\partial \xi_i}\right)_0$  și  $\left(\frac{\partial \alpha_{\lambda\mu}}{\partial \xi_i}\right)_0$  ale mărimilor date, luate în raport cu coordonatele normale  $\xi_i$ . Derivatele  $\left(\frac{\partial P_\lambda}{\partial \xi_i}\right)_0$  și  $\left(\frac{\partial \alpha_{\lambda\mu}}{\partial \xi_i}\right)_0$  pot fi exprimate prin derivatele  $\left(\frac{\partial P^{(n)}}{\partial q^{(n)}}\right)_0$  și  $\left(\frac{\partial \alpha_{\lambda\mu}^{(n)}}{\partial q^{(n)}}\right)_0$ , care caracterizează dependența momentului de dipol  $\mathbf{P}^{(n)}$  și a tensorului de polarizabilitate  $\alpha^{(n)}$  a legăturii date de variațiile ei de lungime. Aici  $P^{(n)}$  este momentul de dipol orientat de-a lungul legăturii considerate, iar  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  polarizabilitățile principale ale legăturii (vezi p. 593) de-a lungul direcției ei \* și a două direcții perpendiculare pe aceasta. Pe baza datelor experimentale cu privire la intensitățile frecvențelor fundamentale din spectrele de vibrație în infraroșu (în absorbție) și Raman se pot determina valorile derivatelor (23.14) și (23.15) și pe baza lor să se găsească valorile derivatelor  $\left(\frac{\partial P^{(n)}}{\partial q^{(n)}}\right)_0$  și  $\left(\frac{\partial \alpha_{\lambda\mu}^{(n)}}{\partial q^{(n)}}\right)_0$  ( $i = 1, 2, 3$ ) pentru diversele legături, care, alături de valorile de echilibru  $P_0^{(n)}$  și  $\alpha_{\lambda\mu}^{(n)}$ , dau o caracteristică a proprietăților electrooptice ale acestor legături.

În cele ce urmează nu vom analiza în amănunt teoria intensităților în spectrele de vibrație, bazată pe schema aditivității (expunerea amănunțită a acestei teorii se poate găsi în [55], vol. 2, cap. 20–22, iar dezvoltările ei ulterioare în [324] și [325]), și ne vom mulțumi să analizăm forma generală a formulelor care se obțin, aplicându-le la cazul particular al moleculei de tip  $\text{H}_2\text{O}$ . Cu ajutorul acestui exemplu se pot stabili particularitățile caracteristice ale utilizării schemei de aditivitate cu luarea în considerare a diverselor proprietăți de simetrie ale configurației de echilibru și a vibrațiilor normale.

Prima formulă (23.19) se poate reprezenta sub forma

$$P_\lambda = \sum_n P^{(n)} \cos(n, \lambda). \quad (23.20)$$

\* În ipoteza firească potrivit căreia direcția legăturii reprezintă una dintre axele principale de polarizabilitate.

unde  $\cos(n, \lambda)$  este cosinusul unghiului dintre direcția legăturii a  $n$ -a și axa  $\lambda$ . Pentru molecula  $\text{H}_2\text{O}$  (fig. 23.1)

$$\left. \begin{aligned} P_x &= P^{(1)} \cos(1, x) + P^{(2)} \cos(2, x); \\ P_y &= P^{(1)} \cos(1, y) + P^{(2)} \cos(2, y); \quad P_z = 0. \end{aligned} \right\} \quad (23.21)$$

Momentul de dipol al moleculei se găsește în planul ei. Pentru configurația de echilibru,

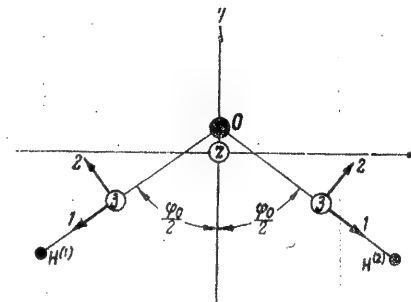


Fig. 23.1. — Direcțiile axelor principale de polarizabilitate ale legăturilor pentru molecula  $\text{XY}_2$ . Axele  $x$  și  $y$ , perpendiculare pe planul figurii, sînt notate cu cerceulețe.

$$\begin{aligned} P^{(1)}_0 &= (P^{(2)})_0 = P_0; \text{ în virtutea simetriei acestei configurații, } \cos(1, x) = -\cos(2, x) = \\ &= -\sin \frac{\varphi_0}{2}, \cos(1, y) = \cos(2, y) = -\cos \frac{\varphi_0}{2}, \text{ prin urmare} \end{aligned}$$

$$(P_x)_0 = 0, (P_y)_0 = -2P_0 \cos \frac{\varphi_0}{2}, (P_z)_0 = 0, \quad (23.22)$$

adică momentul de dipol este orientat după axa de simetrie a moleculei.

Cea de-a doua formulă (23.19) poate fi scrisă în mod analog sub forma

$$\alpha_{\lambda\mu} = \sum_{nj} \alpha_j^{(n)} \cos(nj, \lambda) \cos(nj, \mu) \quad (j = 1, 2, 3), \quad (23.23)$$

unde  $\cos(nj, \lambda)$  și  $\cos(nj, \mu)$  sînt cosinșii unghiurilor dintre direcțiile 1, 2, 3 ale polarizabilităților principale ale legăturii a  $n$ -a și axele  $\lambda$  și  $\mu$ . Expresia (23.23) reprezintă o consecință a faptului că, cu ocazia trecerii de la sistemul de coordonate cu axele 1, 2, 3 la sistemul de coordonate  $x, y, z$ , componentele tensorului se transformă ca produsele de coordonate\*. Direcția 1 coincide cu direcția legăturii (vezi nota de la p. 818), adică  $\cos(n, 1, \lambda)$  coincide cu  $\cos(n, \lambda)$  din (23.20), iar direcțiile 2 și 3 sînt perpendiculare pe 1. În cazul moleculei  $\text{H}_2\text{O}$ , ca urmare a simetriei, aceste direcții sînt situate în planul moleculei și într-un plan perpendicular pe acesta

\* În cazul general pentru tensorul de rangul al doilea,  $t_{\lambda\mu} = \sum_{jk} \cos(j, \lambda) \cos(k, \mu)$ .

În cazul de față,  $t_{jk} = \alpha_j \delta_{jk}$  ( $\delta_{jk} = 1$  pentru  $k = j$  și  $\delta_{jk} = 0$  pentru  $k \neq j$ ) și rămîne suma în raport cu  $j$ , iar apoi  $t_{jj} = \alpha_j^2$  se însumează în raport cu  $n$ .



(fig. 23.1), și formulele (22.23), ținând seama că direcția 3 coincide cu axa  $z$  și este perpendiculară pe axele  $x$  și  $y$ , iar direcțiile 1 și 2 sînt perpendiculare pe axa  $z$ , dau

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{xx} &= \alpha_1^{(1)} \cos^2(11, x) + \alpha_2^{(1)} \cos^2(12, x) + \alpha_1^{(2)} \cos^2(21, x) + \alpha_2^{(2)} \cos^2(22, x), \\ \alpha_{yy} &= \alpha_1^{(1)} \cos^2(11, y) + \alpha_2^{(1)} \cos^2(12, y) + \alpha_1^{(2)} \cos^2(21, y) + \alpha_2^{(2)} \cos^2(22, y), \\ \alpha_{zz} &= \alpha_3^{(1)} + \alpha_3^{(2)}, \\ \alpha_{xy} &= \alpha_1^{(1)} \cos(11, x) \cos(11, y) + \alpha_2^{(1)} \cos(12, x) \cos(12, y) + \\ &\quad + \alpha_1^{(2)} \cos(21, x) \cos(21, y) + \alpha_2^{(2)} \cos(22, x) \cos(22, y), \\ \alpha_{xz} &= \alpha_{yz} = 0. \end{aligned} \right\} \quad (23.24)$$

Pentru configurația de echilibru,  $(\alpha_1^{(1)})_0 = (\alpha_1^{(2)})_0 = \alpha_{10}$ ,  $(\alpha_2^{(1)})_0 = (\alpha_2^{(2)})_0 = \alpha_{20}$ ,  $(\alpha_3^{(1)})_0 = (\alpha_3^{(2)})_0 = \alpha_{30}$  și apoi  $\cos(11, x) = -\cos(21, x) = -\sin \frac{\varphi_0}{2}$ ,  $\cos(11, y) = \cos(21, y) = -\cos \frac{\varphi_0}{2}$ ,  $\cos(12, x) = -\cos(22, x) = -\cos \frac{\varphi_0}{2}$ ,  $\cos(12, y) = \cos(22, y) = \sin \frac{\varphi_0}{2}$ .

De aceea (23.24) se reduce la

$$\left. \begin{aligned} (\alpha_{xx})_0 &= 2\alpha_{10} \sin^2 \frac{\varphi_0}{2} + 2\alpha_{20} \cos^2 \frac{\varphi_0}{2}, \quad (\alpha_{yy})_0 = 2\alpha_{10} \cos^2 \frac{\varphi_0}{2} + 2\alpha_{20} \sin^2 \frac{\varphi_0}{2}, \\ (\alpha_{zz})_0 &= 2\alpha_{30}, \quad (\alpha_{xy})_0 = (\alpha_{xz})_0 = (\alpha_{yz})_0 = 0, \end{aligned} \right\} \quad (23.25)$$

adică  $(\alpha_{xx})_0 = \alpha_{x0}$ ,  $(\alpha_{yy})_0 = \alpha_{y0}$ ,  $(\alpha_{zz})_0 = \alpha_{z0}$  reprezintă polarizabilitățile principale ale moleculei în repaus.

Pentru molecula în vibrație, componentele (23.20) și (23.23) ale momentului de dipol și ale polarizabilității variază atât ca urmare a variației lui  $P^{(n)}$  și  $\alpha_j^{(n)}$  pentru diversele legături, cît și ca urmare a variației cosinusurilor unghiurilor. Pentru derivatele (23.14) și (23.15) obținem

$$\left( \frac{\partial P_\lambda}{\partial \xi_i} \right)_0 = \sum_n \left( \frac{\partial P^{(n)}}{\partial \xi_i} \right)_0 [\cos(n, \lambda)]_0 + \sum_n (P^{(n)})_0 \left[ \frac{\partial}{\partial \xi_i} \cos(n, \lambda) \right]_0 \quad (23.26)$$

și

$$\left( \frac{\partial \alpha_{\lambda\mu}}{\partial \xi_i} \right)_0 = \sum_{nj} \left( \frac{\partial \alpha_j^{(n)}}{\partial \xi_i} \right)_0 [\cos(nj, \lambda)]_0 [\cos(nj, \mu)]_0 + \sum_{nj} (\alpha_j^{(n)})_0 \left[ \frac{\partial}{\partial \xi_i} (\cos(nj, \lambda) \cos(nj, \mu)) \right]_0. \quad (23.27)$$

În aproximația de ordin zero se poate considera că mărimile  $P^{(n)}$  și  $\alpha_j^{(n)}$  ( $j = 1, 2, 3$ ), care caracterizează legătura respectivă, depind numai de variațiile de lungime ale legăturii date, adică de coordonata  $q^{(n)}$ . Atunci, ținând seama de legătura liniară dintre coordonatele normale și cele naturale (vezi (21.54)), avem

$$\left( \frac{\partial P^{(n)}}{\partial \xi_i} \right)_0 = \sum_v \left( \frac{\partial P^{(n)}}{\partial x_v} \right)_0 \frac{\partial x_v}{\partial \xi_i} = \sum_v \left( \frac{\partial P^{(n)}}{\partial x_v} \right)_0 d_{vi} = \left( \frac{\partial P^{(n)}}{\partial q^{(n)}} \right)_0 d_{ni} \quad (23.28)$$

și

$$\left( \frac{\partial \alpha_j^{(n)}}{\partial \xi_i} \right)_0 = \sum_v \left( \frac{\partial \alpha_j^{(n)}}{\partial x_v} \right)_0 \frac{\partial x_v}{\partial \xi_i} = \sum_v \left( \frac{\partial \alpha_j^{(n)}}{\partial x_v} \right)_0 d_{vi} = \left( \frac{\partial \alpha_j^{(n)}}{\partial q^{(n)}} \right)_0 d_{ni}, \quad (23.29)$$

unde  $d_{vi}$  sînt coeficienții care determină forma vibrației normale a  $i$ -a, iar  $d_{ni}$  un coeficient care determină amplitudinea de variație în cazul acestei vibrații a  $n$ -a considerate. Ca urmare,

derivatele (23.26) și (23.27) depind de  $\left( \frac{\partial P^{(n)}}{\partial q^{(n)}} \right)_0$  și  $\left( \frac{\partial \alpha_j^{(n)}}{\partial q^{(n)}} \right)_0$  ( $j = 1, 2, 3$ ), așa cum s-a menționat

mai sus (vezi p. 818). Din formule se vede că derivatele depind și de valorile  $(P^{(n)})_0$  și  $(\alpha_j^{(n)})_0$ ; de observat că această dependență este determinată de variațiile lui  $\cos(n, \lambda)$  și  $\cos(nj, \lambda)$  în timpul vibrațiilor. În cazurile cele mai simple, cosinuşii corespunzători sînt funcții numai de unghiurile dintre legături și depind de variațiile lor, adică de coordonatele unghiulare naturale\*. Atunci, în cazul unor vibrații de valență pure, derivatele (23.26) și (23.27) depind numai de  $\left( \frac{\partial P^{(n)}}{\partial q^{(n)}} \right)_0$  și  $\left( \frac{\partial \alpha_j^{(n)}}{\partial q^{(n)}} \right)_0$ , iar în cazul unor vibrații de deformare pură numai de  $(P^{(n)})_0$

și  $(\alpha_j^{(n)})_0$ ; într-adevăr, în primul caz  $\frac{\partial}{\partial \xi_i} \cos(n, \lambda) = \frac{\partial}{\partial \xi_i} [\cos(nj, \lambda) \cos(nj, \mu)] = 0$  și în (23.26) și (23.27) se anulează termenii care conțin  $(P^{(n)})_0$  și  $(\alpha_j^{(n)})_0$ , iar în cel de-al doilea caz  $d_{ni} = 0$ , adică  $\left( \frac{\partial P^{(n)}}{\partial \xi_i} \right)_0 = \left( \frac{\partial \alpha_j^{(n)}}{\partial \xi_i} \right)_0 = 0$ , și în aceste formule se anulează termenii corespunzători.

În cazul moleculei  $H_2O$ , (23.26) se reduce la expresiile (vezi (23.21))

$$\left. \begin{aligned} \left( \frac{\partial P_x}{\partial \xi_i} \right)_0 &= - \left[ \left( \frac{\partial P^{(1)}}{\partial \xi_i} \right)_0 - \left( \frac{\partial P^{(2)}}{\partial \xi_i} \right)_0 \right] \sin \frac{\varphi_0}{2} + \\ &\quad + \left\{ P_0 \left[ \frac{\partial}{\partial \xi_i} \cos(1, x) \right]_0 + P_0 \left[ \frac{\partial}{\partial \xi_i} \cos(2, x) \right]_0 \right\}, \\ \left( \frac{\partial P_y}{\partial \xi_i} \right)_0 &= - \left[ \left( \frac{\partial P^{(1)}}{\partial \xi_i} \right)_0 + \left( \frac{\partial P^{(2)}}{\partial \xi_i} \right)_0 \right] \cos \frac{\varphi_0}{2} + \\ &\quad + \left\{ P_0 \left[ \frac{\partial}{\partial \xi_i} \cos(1, y) \right]_0 + P_0 \left[ \frac{\partial}{\partial \xi_i} \cos(2, y) \right]_0 \right\}, \\ \left( \frac{\partial P_z}{\partial \xi_i} \right)_0 &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (23.30)$$

adică derivatele componentelor momentului de dipol depind de  $P_0$  și  $\frac{\partial P^{(1)}}{\partial \xi_i}$ ,  $\frac{\partial P^{(2)}}{\partial \xi_i}$ . Nu vom

scrie sub formă explicită expresiile analoge pentru  $\left( \frac{\partial \alpha_{\lambda\mu}}{\partial \xi_i} \right)_0$ ; ele vor conține atât  $\alpha_{10}$ ,  $\alpha_{20}$ ,  $\alpha_{30}$ ,

cît și  $\left( \frac{\partial \alpha_1^{(1)}}{\partial \xi_i} \right)_0$ ,  $\left( \frac{\partial \alpha_2^{(1)}}{\partial \xi_i} \right)_0$ ,  $\left( \frac{\partial \alpha_3^{(1)}}{\partial \xi_i} \right)_0$ ,  $\left( \frac{\partial \alpha_1^{(2)}}{\partial \xi_i} \right)_0$ ,  $\left( \frac{\partial \alpha_2^{(2)}}{\partial \xi_i} \right)_0$ ,  $\left( \frac{\partial \alpha_3^{(2)}}{\partial \xi_i} \right)_0$ .

Să analizăm drept exemplu cazul vibrațiilor total simetrice pentru care (vezi § 21.1, p. 772, și § 22.6, p. 801)

$$q^{(1)} = q^{(2)} = q_s = a \xi_s, \quad a = b \xi_s. \quad (23.31)$$

În conformitate cu (23.28), în acest caz avem

$$\left( \frac{\partial P^{(1)}}{\partial \xi_s} \right)_0 = \left( \frac{\partial P^{(1)}}{\partial q^{(1)}} \right)_0 a; \quad \left( \frac{\partial P^{(2)}}{\partial \xi_s} \right)_0 = \left( \frac{\partial P^{(2)}}{\partial q^{(2)}} \right)_0 a, \quad (23.32)$$

\* În cazul general, la luarea în considerare a condiției de egalitate cu zero a momentului cinetic de vibrație (vezi p. 579), acestea depind și de variațiile lungimilor legăturilor. -821

în virtutea echivalenței legăturilor

$$\left(\frac{\partial P^{(1)}}{\partial q^{(1)}}\right)_0 = \left(\frac{\partial P^{(2)}}{\partial q^{(2)}}\right)_0 = \left(\frac{\partial P(q)}{\partial q}\right)_0 \quad (23.33)$$

Unghiurile  $(1, x)$ ,  $(1, y)$ ,  $(2, x)$ ,  $(2, y)$ , care intervin în (23.30), sînt (vezi fig. 23.2)

$$\left. \begin{aligned} (1, x) &= \frac{\pi}{2} + \frac{\varphi_0}{2} + \frac{\alpha}{2}, \\ (2, x) &= \frac{\pi}{2} - \frac{\varphi_0}{2} - \frac{\alpha}{2}, \\ (1, y) &= \pi - \frac{\varphi_0}{2} - \frac{\alpha}{2}, \\ (2, y) &= \pi - \frac{\varphi_0}{2} - \frac{\alpha}{2} \end{aligned} \right\} \quad (23.34)$$

Fig. 23.2. — Unghiurile dintre legături și axe în cazul moleculei de tip  $XY_2$ .

În baza relației (23.34) putem calcula derivatele din (23.30). Avem

$$\left[\frac{\partial}{\partial \xi_s} \cos(1, x)\right]_0 = \left[\frac{\partial}{\partial \alpha} \cos(1, x)\right]_0 \frac{\partial \alpha}{\partial \xi_s} = -b \sin\left(\frac{\pi}{2} + \frac{\varphi_0}{2}\right) \cdot \frac{1}{2} \text{ și, analog,}$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial \xi_s} \cos(2, x)\right]_0 = b \sin\left(\frac{\pi}{2} - \frac{\varphi_0}{2}\right) \cdot \frac{1}{2}, \left[\frac{\partial}{\partial \xi_s} \cos(1, y)\right]_0 = b \sin\left(\pi - \frac{\varphi_0}{2}\right) \cdot \frac{1}{2}$$

$$\text{și } \left[\frac{\partial}{\partial \xi_s} \cos(2, y)\right]_0 = b \sin\left(\pi - \frac{\varphi_0}{2}\right) \cdot \frac{1}{2}. \text{ În cele din urmă găsim}$$

$$\left(\frac{\partial P_x}{\partial \xi_s}\right)_0 = 0; \left(\frac{\partial P_y}{\partial \xi_s}\right)_0 = -2 \left(\frac{\partial P(q)}{\partial q}\right)_0 a \cos \frac{\varphi_0}{2} + P_0 b \sin \frac{\varphi_0}{2}, \left(\frac{\partial P_z}{\partial \xi_s}\right)_0 = 0. \quad (23.35)$$

Menționăm că în cazul vibrațiilor total simetrice de față, pentru care simetria moleculei se conservă, variația  $\left(\frac{\partial \mathbf{P}}{\partial \xi_s}\right)_0$  a momentului de dipol are aceeași direcție ca momentul de dipol  $\mathbf{P}$  însuși, direcție care coincide cu axa de simetrie a moleculei în conformitate cu regulile de selecție (vezi tabela 22.1, p. 777; drept axă  $y$  s-au luat acum axa de simetrie a moleculei  $C_2$ ). Dimpotrivă, pentru vibrațiile antisimetrice, variația  $\frac{\partial \mathbf{P}}{\partial \xi_s}$  a momentului de dipol este perpendiculară pe această axă; într-adevăr, se poate ușor verifica că  $\left(\frac{\partial P_y}{\partial \xi_a}\right)_0 = 0$ , iar  $\left(\frac{\partial P_x}{\partial \xi_a}\right)_0 \neq 0$ , în particular pentru variațiile lungi-

milor legăturilor  $q^{(1)} = -q^{(2)} = c\xi_a$  și  $\left(\frac{\partial P^{(1)}}{\partial \xi_a}\right)_0 + \left(\frac{\partial P^{(2)}}{\partial \xi_a}\right)_0 = 0$ , iar  $\left(\frac{\partial P^{(1)}}{\partial \xi_a}\right)_0 - \left(\frac{\partial P^{(2)}}{\partial \xi_a}\right)_0 = 2c \left(\frac{\partial P(q)}{\partial q}\right)_0 \neq 0$ .

Nu este de loc greu să se găsească expresiile explicite pentru  $\left(\frac{\partial \alpha_{\lambda\mu}}{\partial \xi_i}\right)_0$  prin intermediul lui  $\alpha_{i0}$  și  $\left(\frac{\partial \alpha_i(q)}{\partial q}\right)_0$ , analoge relației (23.35).

Să analizăm acum problema polarizării în spectrele de vibrație. După cum s-a menționat la începutul paragrafului, polarizarea depinde de relațiile dintre valorile diverselor componente ale momentului de dipol sau ale tensorului de polarizabilitate (vezi p. 817) în particular, dacă în virtutea regulilor de selecție numai una din componente este diferită de zero, atunci dintr-o dată se poate obține polarizarea radiației, absorbită sau împrăștiată de moleculă cu ocazia tranziției date. Trebuie însă avut în vedere că experimental se determină absorbția sau împrăștierea provocată nu de o singură moleculă, ci de un ansamblu de molecule care se pot orienta în mod diferit în spațiu. Deosebit de important este cazul obișnuit, realizat la gaze sau în lichide, când toate orientările moleculelor sînt la fel de probabile (molecule cu orientare liberă); în cele ce urmează vom trata tocmai acest din urmă caz.

Lăsînd să treacă printr-o substanță constituită din molecule liber orientate o radiație polarizată oricum, absorbția nu depinde de polarizarea acestei radiații. Moleculele orientate în mod diferit absorb în mod diferit, însă absorbția medie pentru o singură moleculă se obține aceeași, ca urmare a medierii după toate orientările posibile.

De exemplu, dacă în unda electromagnetică incidentă vibrațiile au loc după direcția axei  $\zeta$  (fig. 23.3), iar molecula absoarbe vibrațiile orientate după axa  $z$  ( $(P_z)_{\theta'\theta'} = (P_y)_{\theta'\theta'} = 0$ ,  $(P_x)_{\theta'\theta'} = 0$ ), intensitatea absorbției este proporțională cu  $\cos^2(\zeta, z)$ . Medierea după toate orientările la fel de probabile ale axei  $z$  legate de moleculă dă  $\frac{1}{3} \left(\cos^2(\zeta, z) = \frac{1}{3}\right)$ , indiferent de alegerea direcției axei  $\zeta$ .

Polarizarea în spectrele infraroșii de absorbție poate fi observată numai atunci cînd există o orientare preferențială a moleculelor după anumite direcții. Dimpotrivă, radiația împrăștiată în general este polarizată și pentru molecule orientate arbitrar, deoarece moleculele, după direcții diferite, sînt polarizate diferit de către radiația incidentă. În cazul efectului Raman de care ne ocupăm, pe baza polarizării radiației împrăștiată se pot trage concluzii importante cu privire la vibrațiile moleculelor; pentru acest motiv vom analiza mai în amănunt polarizarea radiației cu prilejul împrăștiării ei de către molecule.

Să presupunem că radiația incidentă se propagă după direcția axei  $\eta$ , iar observarea se face după direcția perpendiculară a axei  $\xi$  (fig. 23.3). Momentul de dipol, indus de vibrațiile luminoase  $\mathcal{G}_i^{(lm)}$ , are în general o altă direcție și, pe lângă componenta  $P_\xi$ , au și componentele  $P_\eta$  și  $P_z$ . În radiația împrăștiată, în afară de vibrațiile  $\mathcal{G}_1^{(lm)}$  după direcția  $\zeta$  (condiționale de componenta  $P_\zeta$ ) există vibrațiile  $\mathcal{G}_1^{(lm)}$  după direcția  $\eta$  (con-

diționate de componenta  $P_\eta$ ; componenta  $P_\xi$  nu dă radiație după direcția  $\xi$ ). Numai în cazul în care molecula sub acțiunea componentei  $\mathcal{E}_\xi^{(inc)}$  se polarizează după aceeași direcție (ceea ce are loc numai în cazul moleculelor care se polarizează în același fel după toate direcțiile \*), este diferită de

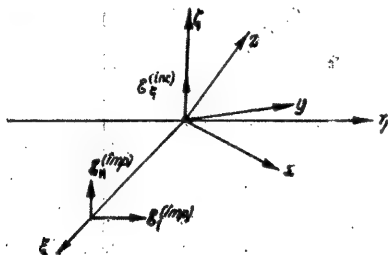


Fig. 23.3. — Absorbția și împrăștierea radiației incidente.

zero numai componenta  $P_\xi$  și pentru radiația împrăștiată  $\mathcal{E}_\parallel^{(imp)} \neq 0$ ,  $\mathcal{E}_\perp^{(imp)} \neq 0$ , adică această radiație este total polarizată. Pentru  $P_\eta \neq 0$ ,  $\mathcal{E}_\perp^{(imp)} \neq 0$  și se obține o depolarizare a luminii împrăștiată. Raportul dintre intensitatea  $I_\perp$  a componentei perpendiculare ( $I_\perp \sim (\mathcal{E}_\perp^{(imp)})^2$ ) și intensitatea componentei paralele ( $I_\parallel \sim (\mathcal{E}_\parallel^{(imp)})^2$ ) poartă denumirea de *grad de depolarizare* al radiației împrăștiată:

$$\rho = \frac{I_\perp}{I_\parallel}. \quad (23.36)$$

Vibrațiile luminoase  $\mathcal{E}_\xi^{(inc)}$  care se efectuează după axa  $\xi$  induc în general un moment de dipol pentru care nu numai  $P_\eta \neq 0$ , dar și  $P_\xi \neq 0$ , și de aceea împrăștierea se produce și după direcția  $\xi$  cu  $\mathcal{E}_\parallel^{(imp)} \neq 0$  și  $\mathcal{E}_\perp^{(imp)} \neq 0$  (pentru  $P_\eta = P_\xi = 0$ ,  $P_\xi \neq 0$  nu avem împrăștiere după direcția  $\xi$ ).

Dacă legăm solidar de moleculă axele mobile  $x', y', z'$ , orientate într-un anumit mod față de axele fixe  $\xi, \eta, \zeta$ , atunci se obține și o anumită relație între intensitățile  $I_\perp$  și  $I_\parallel$ , care depinde de componentele tensorului de polarizabilitate al moleculei și de unghiul dintre axele  $x', y', z'$  și  $\xi, \eta, \zeta$ . Pentru moleculele care se pot orienta liber se poate efectua medierea după toate valorile posibile ale acestor unghiuri, considerând că toate orientările axelor  $x', y', z'$  sînt la fel de probabile (vezi [55], vol. 2, p. 48). Ca urmare a unei asemenea medieri, valoarea  $\rho$  a gradului de depolarizare se exprimă prin componentele tensorului de polarizabilitate.  $\rho$  depinde de aceste componente însă nu de fiecare în parte, ci de anumite combinații ale acestora.

\* Pentru care  $\alpha_x = \alpha_y = \alpha_z$ , adică elipsoidul de polarizabilitate se reduce la o sferă, 824 vezi p. 593 și 630.

și anume de *urma*  $b$  și de *anizotropia*  $g$  a tensorului de polarizabilitate. Urma tensorului este egală cu suma elementelor lui diagonale

$$b = \alpha_{x'x'} + \alpha_{y'y'} + \alpha_{z'z'}, \quad (23.37)$$

iar anizotropia este de forma

$$g = \sqrt{\frac{1}{2}[(\alpha_{x'x'} - \alpha_{y'y'})^2 + (\alpha_{y'y'} - \alpha_{z'z'})^2 + (\alpha_{z'z'} - \alpha_{x'x'})^2] + 3\alpha_{xy'}^2 + 3\alpha_{yz'}^2 + 3\alpha_{zx'}^2}. \quad (23.38)$$

În sistemul axelor principale obținem

$$b = \alpha_x + \alpha_y + \alpha_z; \quad g = \sqrt{\frac{1}{2}[(\alpha_x - \alpha_y)^2 + (\alpha_y - \alpha_z)^2 + (\alpha_z - \alpha_x)^2]}. \quad (23.39)$$

Urma tensorului  $\alpha$  caracterizează polarizabilitatea medie a moleculei de-a lungul axelor principale ( $b = 3 \frac{\alpha_x + \alpha_y + \alpha_z}{3}$ ), iar anizotropia diferențele polarizabilităților după diverse direcții. Dacă polarizabilitatea moleculei este aceeași după toate direcțiile,  $\alpha_x = \alpha_y = \alpha_z = \alpha$ , adică molecula este *izotropă*, atunci  $b = 3\alpha$ , iar  $g = 0$ .

Mărimile  $b$  și  $g$  constituie invariante ai tensorului, care nu depind de alegerea axelor mobile. Într-un sistem oarecare de axe  $x', y', z'$ , drept invariante ai oricărui tensor sînt urma lui  $\sum \alpha_{\lambda\lambda}$  și suma pătratelor elementelor sale  $\sum_{\lambda\mu} \alpha_{\lambda\mu}^2$  ( $\lambda, \mu = x', y', z'$ ). De aceea apare ca invariant

și expresia  $\frac{1}{2} \left[ 3 \sum_{\lambda\mu} \alpha_{\lambda\mu}^2 - \left( \sum_{\lambda} \alpha_{\lambda\lambda} \right)^2 \right]$ , care, în cazul unui tensor simetric, se reduce, așa cum se poate arăta ușor, la  $g^2$ . În felul acesta, gradul de depolarizare se exprimă prin invariantii tensorului (cum și trebuie de altfel), deoarece el nu trebuie să depindă de alegerea orientării axelor sistemului de coordonate, solidar legat cu molecula.

Pentru o radiație incidentă nepolarizată, gradul de depolarizare al radiației observate după o direcție perpendiculară se constată a fi

$$\rho = \frac{6g^2}{5b^2 + 7g^2}. \quad (23.40)$$

Evident că această expresie se anulează pentru  $g = 0$  (în acest caz  $P_\xi = \alpha \mathcal{E}_\xi^{(inc)}$ ,  $P_\eta = \alpha \mathcal{E}_\eta^{(inc)}$ ,  $P_\xi = 0$ , momentul indus se găsește în planul  $\xi\zeta$  și  $\mathcal{E}_\perp^{(imp)} = 0$ ) și este cu atât mai mare, cu cît anizotropia este mai mare față de urmă; pentru  $b = 0$ ,  $\rho = \frac{6}{7}$ . Expresia (23.40) reprezintă o formulă fundamentală care determină depolarizarea radiației împrăștiată.

În cazul radiației incidente polarizate liniar ( $\mathcal{E}_\xi^{(inc)} \neq 0$ ,  $\mathcal{E}_\eta^{(inc)} = 0$ ), în locul lui (23.40) se obține expresia

$$\rho_p = \frac{3g^2}{5b^2 + 4g^2} = \frac{\rho}{2 - \rho}. \quad (23.41)$$

Formula (23.40) este valabilă atât pentru împrăștierea Rayleigh, cât și pentru efectul Raman. Pentru împrăștierea Rayleigh trebuie luată urma și anizotropia tensorului de polarizabilitate a moleculei în starea dată, iar pentru efectul Raman urma și anizotropia tensorului de polarizabilitate al tranziției (23.13). În cazul frecvențelor fundamentale, în spectrul Raman urma și anizotropia tensorului de polarizabilitate al tranziției (23.13) sunt proporționale cu urma și anizotropia tensorului (23.15) și sunt aplicabile formulele (23.37), (23.38) și (23.40) dacă în ultimele, pentru frecvența fundamentală  $\nu_i$ ,  $\alpha_{\lambda\eta}$  se înlocuiește prin  $\left(\frac{\partial \alpha_{\lambda\eta}}{\partial \xi_i}\right)_0$ .

Acest rezultat se obține cu ușurință din dezvoltarea (23.6). Componentele tensorului de polarizabilitate al tranziției care determină efectul Raman pentru tranzițiile 0-1

( $\nu_i = 0 \rightarrow \nu_i = 1$ ,  $\nu_j = 0$  pentru  $j \neq i$ ) reprezintă elementele de matrice

$$\begin{aligned} & (0, 0, \dots, 0, \dots, 0 | \alpha_{\lambda\eta} | 0, 0, \dots, 1, \dots, 0) = \\ & = \left( 0, 0, \dots, 0, \dots, 0 \left| \left( \alpha_{\lambda\eta} \right)_0 + \sum_j \left( \frac{\partial \alpha_{\lambda\eta}}{\partial \xi_j} \right) \xi_j + \dots \right| 0, 0, \dots, 1, \dots, 0 \right); \end{aligned}$$

pentru vibrațiile armonice este diferit de zero numai elementul de matrice  $(0 | \xi_i | 1)$ , același pentru toate componentele tensorului de polarizabilitate și egal, în conformitate cu (20.50), cu amplitudinea de zero  $Q_{0i}$  a vibrației normale a  $i$ -a. Prin urmare,

$$(\alpha_{\lambda\mu})_{01} = \left( \frac{\partial \alpha_{\lambda\mu}}{\partial \xi_i} \right)_0 = Q_{0i} = \alpha'_{\lambda\mu} Q_{0i}, \quad (23.42)$$

iar urma și anizotropia tensorului (23.13) sunt de forma \*

$$b_{\nu'\nu''} = (\alpha'_{xx} + \alpha'_{yy} + \alpha'_{zz}) Q_{0i} = b' Q_{0i}, \quad (23.43)$$

$$g_{\nu'\nu''} = Q_{0i} \sqrt{\frac{1}{2}} [(\alpha'_{xx} - \alpha'_{yy})^2 + (\alpha'_{yy} - \alpha'_{zz})^2 + (\alpha'_{zz} - \alpha'_{xx})^2] + 3\alpha'^2_{xy} + 3\alpha'^2_{yz} + 3\alpha'^2_{zx} = g' Q_{0i}, \quad (23.44)$$

unde semnul prim indică derivarea în raport cu  $\xi_i$ , iar prin  $b'$  și  $g'$  s-au notat urma și anizotropia tensorului (23.15). Gradul de depolarizare este

$$\rho = \frac{6g^2}{5b^2 + 7g^2} = \frac{6g'^2 Q_{0i}^2}{5b'^2 Q_{0i}^2 + 7g'^2 Q_{0i}^2} = \frac{6g'^2}{5b'^2 + 7g'^2} \quad (23.45)$$

Pentru gradul de depolarizare a frecvențelor fundamentale sunt valabile anumite reguli importante stabilite de către Placzek [60]:

1. Pentru vibrațiile parțial simetrice

$$\rho = \frac{6}{7} \quad (23.46)$$

\* Drept axe principale se pot lua axele  $x, y, z$ , pentru care  $(\alpha_{xx})_0 = \alpha_x$ ,  $(\alpha_{yy})_0 = \alpha_y$ ,

$(\alpha_{zz})_0 = \alpha_z$ ,  $(\alpha_{xy})_0 = (\alpha_{yz})_0 = (\alpha_{zx})_0 = 0$ . În general vorbind,  $\alpha'_{\lambda\eta} = \left( \frac{\partial \alpha_{\lambda\eta}}{\partial \xi_i} \right)_0$  este diferit de

326 zero atât pentru  $\lambda = \mu$ , cât și pentru  $\lambda \neq \mu$ .

2. Pentru vibrațiile total simetrice ale moleculelor, care aparțin grupurilor de simetrie înaltă (grupurilor cubice),

$$\rho = 0. \quad (23.47)$$

3. Pentru vibrațiile total simetrice ale moleculelor care aparțin grupurilor de simetrie medie și joasă,

$$0 < \rho < \frac{6}{7}. \quad (23.48)$$

Aceste reguli reprezintă o consecință a faptului că pentru vibrațiile parțial-simetrice urma  $b$  a tensorului de polarizabilitate se anulează, iar pentru vibrațiile total simetrice ea este diferită de zero și, afară de aceasta, pentru moleculele ce se bucură de simetrie cubică, pentru vibrațiile total simetrice, anizotropia tensorului de polarizabilitate este nulă. Pentru  $b = 0$ ,  $\rho = \frac{6}{7}$ ,

pentru  $g = 0$ ,  $\rho = 0$ , pentru  $b \neq 0$  și  $g \neq 0$ ,  $0 < \rho < \frac{6}{7}$ .

Egalitatea cu zero a urmei în cazul vibrațiilor parțial simetrice se poate ușor demonstra dacă se pornește de la expresiile (17.139). Pentru tensorul de polarizabilitate al tranziției,  $\alpha_{\nu'\nu''}$ , urma este

$$\begin{aligned} b &= b_{\nu'\nu''} = (\alpha_{xx})_{\nu'\nu''} + (\alpha_{yy})_{\nu'\nu''} + (\alpha_{zz})_{\nu'\nu''} = (\nu'' | \alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz} | \nu') = \\ &= \int \psi_{\nu''}^* (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \psi_{\nu'} d\xi. \end{aligned} \quad (23.49)$$

Urma tensorului  $\alpha$  este invariantă față de toate operațiile de simetrie și  $b$  este diferit de zero dacă funcțiile  $\psi_{\nu'}$  și  $\psi_{\nu''}$  se bucură de aceeași simetrie (se transformă în conformitate cu aceeași reprezentare nereductibilă); dat fiind că pentru frecvențele fundamentale  $\psi_{\nu'} = \psi_{0,0,\dots,0}$  aparține tipului total simetric, aceluiași tip trebuie să aparțină și funcția de undă  $\psi_{\nu''} = \psi_{0,0,\dots,1,\dots,0}$ . Pentru vibrațiile parțial simetrice, urma  $b$  se transformă ca  $\psi_{0,0,\dots,1,\dots,0}$ , adică ca  $\xi_i$ , și, prin urmare, trebuie să fie nulă.

În cazul moleculelor care se bucură de o simetrie cubică, pentru configurația de echilibru  $\alpha_x = \alpha_y = \alpha_z$  (vezi tabela 18.1, p. 628); în cazul vibrațiilor total simetrice, simetria se păstrează și această condiție se respectă ca și înainte, așa că  $g = 0$ .

Pentru gradul de depolarizare, în afară de regulile (23.46) — (23.48) există o regulă aproximativă, care este satisfăcută în cazul valabilității schemei de aditivitate (vezi [55], vol. 2, p. 101). În cazul vibrațiilor de deformare total simetrice, ca și în cazul vibrațiilor parțial simetrice,

$$\rho = \frac{6}{7} \quad (23.50)$$

Într-adevăr, în cazul vibrațiilor de deformare pură, urma  $b$  a tensorului  $\left( \frac{\partial \alpha_{\lambda\mu}}{\partial \xi_i} \right)_0$ , determinată de expresiile (23.43) și (23.27), se reduce la

$$b' = \sum_{\lambda} \left( \frac{\partial \alpha_{\lambda\lambda}}{\partial \xi_i} \right)_0 = \sum_{\lambda \eta} (\alpha'_{\lambda\eta})_0 \frac{\partial}{\partial \xi_i} [\cos^2(\eta j, \lambda)] = \sum_{\eta j} (\alpha'_{\lambda\eta})_0 \frac{\partial}{\partial \xi_i} \left[ \sum_{\lambda} \cos^2(\eta j, \lambda) \right] = 0. \quad (23.51)$$

În afara regulii (23.50) se pot obține regulile aproximative pentru gradele de depolarizare ale vibrațiilor de valență total simetrice la care participă numai o singură legătură sau câteva legături echivalente (vezi [55], vol. 2, p. 103 și 111); limita superioară a lui  $\rho$  pentru asemenea vibrații este 1/2.

Aplicarea schemei de aditivitate permite să se calculeze pentru cazurile concrete gradele de depolarizare ale vibrațiilor total simetrice. Invers, datele pentru depolarizările liniilor Raman pot fi utilizate alături de datele privind intensitățile pentru determinarea valorilor derivatelor  $\left(\frac{\partial \alpha_j^{(n)}}{\partial q^{(n)}}\right)_0$  pentru diverse legături.

În încheierea acestui paragraf ne vom opri asupra problemei fundamentării din punctul de vedere al mecanicii cuantice a dezvoltărilor (23.5) și (23.6), pe care le-am utilizat cu ocazia tratării regulilor de selecție, a intensităților și polarizărilor în spectrele de vibrație.

Pentru spectrele infraroșii de vibrație condiționate de tranzițiile de dipol, această problemă se rezolvă pe baza formulei (17.101). În conformitate cu această formulă, cu ocazia medierii momentului de dipol al moleculei (care depinde de coordonatele electronice și de vibrație) cu ajutorul coordonatelor electronice se poate obține momentul de dipol al moleculei în starea electronică dată ca o funcție numai de coordonate de vibrație. Introducând drept coordonate de vibrație  $\rho$  coordonatele normale  $\xi$ , obținem pentru componenta momentului de dipol după axa  $\lambda$  ( $\lambda = x, y, z$ )

$$\bar{P}_\lambda = (P_{nn}(\xi))_\lambda = \int |\psi_n(x, \xi)|^2 P_\lambda(x, \xi) dx = P_\lambda(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_r). \quad (23.52)$$

Mărimea  $P_\lambda(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_r)$  se poate descompune după coordonatele normale, în conformitate cu (23.5). Mediarea în continuare a lui (23.5) după coordonatele de vibrație, în conformitate cu (17.102) și ținând seama de faptul că  $\langle v'' | (P_\lambda)_0 | v' \rangle = 0$  (pentru  $v' \neq v''$ ), dă

$$(P_\lambda)_{v''v'} = \langle v'' | P_\lambda | v' \rangle = \int |\psi_{v''}(\xi)|^2 P_\lambda(\xi) \psi_{v'}(\xi) d\xi = \sum_i \left( \frac{\partial P_\lambda}{\partial \xi_i} \right)_0 \langle v'' | \xi_i | v' \rangle + \sum_{ij} \left( \frac{\partial^2 P_\lambda}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \right)_0 \langle v'' | \xi_i \xi_j | v' \rangle + \dots \quad (23.53)$$

În conformitate cu această formulă se determină elementele de matrice ale momentului de dipol pentru tranzițiile de vibrație în domeniul infraroșu al spectrului.

Mai complicat stau lucrurile pentru spectrele Raman de vibrație. Așa cum s-a menționat în § 17.7 (p. 594), în mecanica cuantică polarizabilitatea  $\alpha_{\lambda\mu}$  nu poate fi definită pur și simplu ca o valoare medie a funcției clasice de coordonate. Conform teoriei mecanicii cuantice a im-prăstierii (a cărei fundamentare riguroasă este dată de electrodinamica cuantică), în cazul im-prăstierii Rayleigh, componentele tensorului de polarizabilitate  $\alpha_{\lambda\mu}$  (care determină legătura dintre componentele  $P_\lambda^{(inc)}$  ale momentului de dipol indus și componentele  $\mathcal{E}_\mu$  ale intensității cimpului unei electromagnetice incidente, vezi (17.130)) pentru o anumită stare cuantică  $E_k$  a sistemului difuzant sînt de forma (vezi [130] și [55], vol. 2, p. 28)

$$(\alpha_{\lambda\mu})_{kk} = \frac{1}{h} \sum_i \left\{ \frac{(P_\lambda)_{ik} (P_\mu)_{ki}}{v_{ik} - \nu} + \frac{(P_\lambda)_{ik}^* (P_\mu)_{ki}^*}{v_{ik} + \nu} \right\}, \quad (23.54)$$

unde sumarea se face după stările cuantice intermediare  $E_i$  ( $E_i \neq E_k$ ). Aici  $\nu$  este frecvența unei incidente și a celei împrăștiate, iar

$$(P_\lambda)_{ik} = \int \psi_i^* P_\lambda \psi_k d\tau \quad (23.55)$$

sînt elementele de matrice ale momentului de dipol al sistemului împrăstietor, elemente care corespund tranzițiilor cu frecvențele  $\nu_{ik} = \frac{E_i - E_k}{h}$  dintre stările  $E_k$  și  $E_i$ . Tranzițiile vir-

tuale din starea  $E_k$  în stările intermediare  $E_i$  și invers (fig. 23.4 a) determină  $(\alpha_{\lambda\eta})_{kk}$  și, prin urmare, intensitatea împrăstierii. Împrăstierea este condiționată de interacțiunea unei electromagnetice incidente cu electronii sistemului împrăstietor și tranzițiile virtuale reprezintă tranziții electronice dintre starea electronică de vibrație considerată  $n''v''$  și stările electronice de vibrație excitate  $n'v'$  ( $n' \neq n''$ ). Pentru cazul împrăstierii luminii de către o moleculă aflată

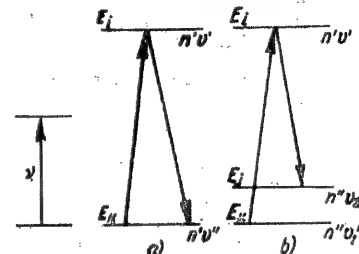


Fig. 23.4. — Tranziții virtuale în stări intermediare: a — în cazul împrăstierii Rayleigh; b — în cazul efectului Raman.

în starea de vibrație de zero ( $v'' = 0$ ), (23.54) se poate scrie sub forma

$$(\alpha_{\lambda\eta})_{n''v''}^{0,0} = \frac{1}{h} \sum_{n'v'} \left\{ \frac{(P_\lambda)_{n''v''}^{0,0} (P_\mu)_{n''v''}^{0,0}}{v_{n''v''}^{0,0} - \nu} + \frac{(P_\lambda)_{n''v''}^{0,0*} (P_\mu)_{n''v''}^{0,0*}}{v_{n''v''}^{0,0} + \nu} \right\}, \quad (23.56)$$

în care sumarea se face după toate stările electronice de vibrație intermediare  $n'v'$  ( $n' \neq n''$ ). Indicii de jos dau numerele cuantice electronice, iar cei de sus numerele cuantice de vibrație.

Pentru efectul Raman, corespunzător tranziției din starea inițială  $E_k$  în starea finală  $E_j$ , componentele tensorului de polarizabilitate al tranziției sînt de forma

$$(\alpha_{\lambda\eta})_{kj} = \frac{1}{h} \sum_i \left\{ \frac{(P_\lambda)_{ik} (P_\mu)_{ji}}{v_{ik} - \nu} + \frac{(P_\lambda)_{ik}^* (P_\mu)_{ji}^*}{v_{ij} + \nu} \right\}, \quad (23.57)$$

unde, de asemenea, sumarea se face după stările intermediare, iar tranzițiile virtuale se fac din starea  $E_k$  în starea  $E_i$  și, invers, în starea  $E_j$  (fig. 23.4 b). Pentru tranziția de vibrație din starea  $n''v''$ , în starea  $n''v_s'$ , avem tranzițiile virtuale  $n''v'' \rightarrow n'v'$  și  $n'v' \rightarrow n''v_s'$ . Expresiile corespunzătoare pentru componentele tensorului de polarizabilitate al tranziției care se obțin din (23.57) sînt

$$(\alpha_{\lambda\mu})_{n''v''}^{v_1''v_2''} = \frac{1}{h} \sum_{n'v'} \left\{ \frac{(P_\lambda)_{n''v''}^{v_1''v_2''} (P_\mu)_{n''v''}^{v_1''v_2''}}{v_{n''v''}^{v_1''v_2''} - \nu} + \frac{(P_\lambda)_{n''v''}^{v_1''v_2''*} (P_\mu)_{n''v''}^{v_1''v_2''*}}{v_{n''v''}^{v_1''v_2''} + \nu} \right\}. \quad (23.58)$$

Pentru cazul particular al frecvențelor fundamentale ( $v_1'' = 0, v_2'' = 1$ , tranziția 0-1), aceasta dă

$$(\alpha_{\lambda\eta})_{n''v''}^{0,1} = \frac{1}{h} \sum_{n'v'} \left\{ \frac{(P_\lambda)_{n''v''}^{0,1} (P_\mu)_{n''v''}^{0,1}}{v_{n''v''}^{0,1} - \nu} + \frac{(P_\lambda)_{n''v''}^{0,1*} (P_\mu)_{n''v''}^{0,1*}}{v_{n''v''}^{0,1} + \nu} \right\}. \quad (23.59)$$

Expresia (23.59) este analogă cu (23.56).

Formula (23.58) nu poate fi prezentată într-o formă rigurosă analogă cu (23.53). Totuși, aceasta se poate face aproximativ, utilizând anumite ipoteze raționale, așa cum s-a arătat mai înainte, pentru cazul cel mai simplu al tranzițiilor 0-1 din molecula biatomică (vezi [321] și [55],



vol. 2, p. 38). Cu acest prilej, mărimea  $(\alpha_{\lambda\mu})_{n'n''}^{00}$ , determinată de formula (23.56), apare sub forma unei valori medii, în starea de vibrație  $v''=0$ , a mărimii  $(\alpha_{\lambda\mu})_{n'n''} = \alpha_{\lambda\mu}(\xi)$  în starea electronică dată. Mărimea  $(\alpha_{\lambda\mu})_{n'n''}^{01}$ , dată de formula (23.59), se exprimă de asemenea prin  $(\alpha_{\lambda\mu})_{n'n''} = \alpha_{\lambda\mu}(\xi)$ ,

$$(\alpha_{\lambda\mu})_{n'n''}^{0,1} = \left( \frac{\partial [\alpha_{\lambda\mu}(\xi)]}{\partial \xi} \right)_{\xi=0} (0 | \xi | 1), \quad (23.60)$$

ceea ce corespunde dezvoltării

$$(\alpha_{\lambda\mu})_{n'n''} = \alpha_{\lambda\mu}(\xi) = \alpha_{\lambda\mu}(0) + \left( \frac{\partial \alpha_{\lambda\mu}(\xi)}{\partial \xi} \right)_0 \xi + \dots \quad (23.61)$$

Generalizarea lui (23.61) este dezvoltarea (23.6), fapt care fundamentează valabilitatea aproximativă a ultimei.

### § 23.3. SPECTRELE DE VIBRAȚIE ALE CELOR MAI SIMPLE MOLECULE POLIATOMICE

Cele mai simple molecule poliatomice, formate dintr-un număr mic de atomi, prezintă, ca urmare a numărului mic de grade de libertate de vibrație, spectre de vibrație relativ simple. Cele mai intense frecvențe din spectrele infraroșii și cele Raman sînt frecvențele fundamentale ale vibrațiilor (vezi mai sus, § 23.1, p. 807), al căror număr, pentru moleculele mai puțin simetrice, este egal cu numărul gradelor de libertate, iar pentru molecule cu o simetrie mai pronunțată este mai mic decît acesta.

Vom analiza în paragraful de față unele exemple de spectre de vibrație ale celor mai simple molecule poliatomice.

Tipică pentru moleculele triatomice este existența a trei frecvențe fundamentale: două de valență și una de deformare. În cazul moleculelor liniare, ultima este dublu degenerată. În afara de vibrațiile fundamentale sînt posibile, evident, armonicele și frecvențele de intercombinație.

Pentru molecula triatomică simetrică liniară  $XY_2$  (fig. 23.5 a) cu simetria  $D_{\infty h}$ , toate cele trei vibrații fundamentale prezintă simetrii diferite: avem astfel vibrația de valență simetrică de tip  $A_{1g}$ , vibrația de valență antisimetrică de tip  $A_{1u}$  și vibrația de deformare de tip  $E_{1u}$ . În conformitate cu tabela 22.9 (p. 794) și în conformitate cu interdicția alternativă (p. 810), prima dintre ele este activă în spectrul Raman, iar a doua și a treia în spectrul infraroșu. Drept exemplu vom analiza spectrul moleculei  $CO_2$ .

În spectrul infraroșu al moleculei  $CO_2$  se observă două bande foarte intense la  $2349,3 \text{ cm}^{-1}$  și  $667,3 \text{ cm}^{-1}$ \*, corespunzătoare vibrațiilor fundamentale impare  $A_{1u}$  și  $E_{1u}$  și notate de obicei  $(0, 0, 1)$  și  $(0, 1, 0)$ \*\* . În spectrul Raman se observă linia intensă dublă  $1285,5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1388,3 \text{ cm}^{-1}$ , corespunzătoare vibrațiilor pare  $A_{1g}$ . Existența a două linii în loc de una

\* Sînt date valorile liniilor de zero, obținute în urma analizei structurii de rotație a bandelor.

\*\* Pentru vibrațiile  $A_{1g}$ ,  $E_{1u}$  și  $A_{1u}$  se obișnuiește să se noteze numerele cuantice de vibrație cu  $v_1$ ,  $v_2$  și  $v_3$ .

reprezintă rezultatul *rezonanței Fermi*, destul de caracteristice pentru nivelele de vibrație, rezonanță care se obține atunci cînd două nivele de vibrație diferite au (dacă nu se ține seama de influența reciprocă a vibrațiilor respective) aceeași sau aproape aceeași energie, adică atunci cînd are loc dege-

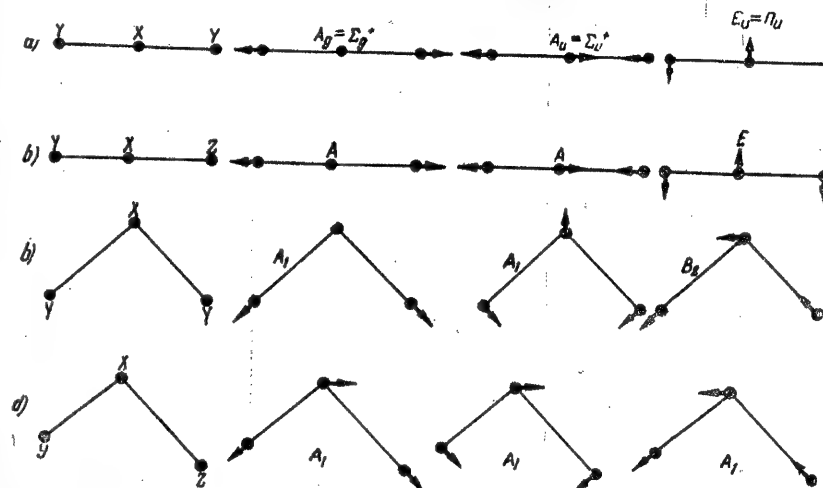


Fig. 23.5. — Vibrațiile moleculelor triatomice: a — vibrațiile unei molecule liniare de tip  $XY_2$ ; b — vibrațiile unei molecule liniare de tip  $XYZ$ ; c — vibrațiile unei molecule neliniare de tip  $XYZ$ .

nerarea accidentală. Ca urmare a influenței reciproce dintre vibrații — „perturbarea” nivelelor de vibrație — degenerarea se ridică și are loc despicarea nivelului degenerat, despicare cu atât mai pronunțată cu cât interacțiunea este mai puternică. În cazul de față, frecvența fundamentală  $v_1$  a vibrației de valență simetrice  $(1, 0, 0)$  este aproape riguros egală cu frecvența  $2v_2$  a primei armonice a vibrației de deformare  $(0, 2, 0)$ . Conform calculului efectuat de către Dennison [318], frecvențele de zero sînt  $v_1 = 1351,2 \text{ cm}^{-1}$  și  $v_2 = 672,2 \text{ cm}^{-1}$  (adică  $2v_2 = 1344,4 \text{ cm}^{-1} \approx v_1$ ) și pozițiile nivelelor  $(1, 0, 0)$  și  $(0, 2, 0)$ , calculate pe baza lor cu luarea în considerare a anarmonicității vibrațiilor, diferă numai cu  $16,7 \text{ cm}^{-1}$  \*. Ca urmare a interacțiunii vibrațiilor  $v_1$  și  $2v_2$ , distanța dintre nivele crește pînă la  $1388,3 - 1285,5 = 102,8 \text{ cm}^{-1}$  și în locul frecvenței fundamentale intense  $v_1$  și al armonice

\* Acest calcul se efectuează în baza formulei (22.73), în care trebuie luat  $v_1 = 1$ ,  $v_2 = 0$ ,  $v_3 = 0$  și  $v_1 = 0$ ,  $v_2 = 2$ ,  $v_3 = 0$ . Pentru  $v_2 = 0$   $l = 0$  și pentru  $v_2 = 2$   $l = 0, 2$  (vezi (22.72)). Însă vibrațiile cu  $l$  diferiți nu interacționează și trebuie luat pentru ambele nivele  $l = 0$ . Valoarea lui  $l$  se notează cu indice superior la  $v_2$ ; în cazul de față avem nivelele  $(1, 0^0, 0)$  și  $(0, 2^0, 0)$ ,  $(0, 2^2, 0)$ .



puțin intense  $2\nu_2$  se obțin două frecvențe intense, dintre care fiecare corespunde suprapunerii ambelor vibrații. Deși rezonanța Fermi este rezultatul degenerării accidentale, ea se întâlnește totuși destul de des, mai ales la molecule complexe; din cauza numărului mare al diverselor armonice și frecvențe de intercombinație, probabilitatea coincidențelor accidentale dintre nivelele de vibrație este destul de mare. Trebuie menționat că rezonanța Fermi poate avea loc numai pentru nivelele de vibrație cu aceeași simetrie. În cazul tratat, vibrațiile  $\nu_1$  și  $2\nu_2$  au simetria  $A_{1g}$ .

Explicarea despicării frecvenței simetrice pentru molecula  $\text{CO}_2$  a fost dată în 1931 de către Fermi [317], care a analizat pentru prima oară perturbările reciproce dintre nivelele de vibrație de un tip dat. Aici avem un caz particular al efectului general de perturbare al nivelor (vezi p. 354). Formula generală din mecanica cuantică pentru perturbarea reciprocă a două nivele apropiate se poate deduce cu ușurință dacă neglijăm interacțiunile lor cu toate celelalte nivele. Dacă în aproximația de ordin zero există două soluții  $\psi_1^{(0)}$  și  $\psi_2^{(0)}$  care satisfac

$$\hat{H}_0 \psi_1^{(0)} = E_1^{(0)} \psi_1^{(0)}, \quad \hat{H}_0 \psi_2^{(0)} = E_2^{(0)} \psi_2^{(0)} \quad (23.62)$$

și corespund nivelelor  $E_1^{(0)}$  și  $E_2^{(0)}$  cu o diferență de energie  $\delta = E_2^{(0)} - E_1^{(0)} > 0$ , atunci, la luarea în considerare a operatorului energiei de perturbare  $\hat{V}$ , soluția ecuației

$$\hat{H}\psi = \hat{H}_0 \psi + \hat{V}\psi = E\psi \quad (23.63)$$

trebuie să fie de forma

$$\psi = c_1 \psi_1^{(0)} + c_2 \psi_2^{(0)}. \quad (23.64)$$

Introducând (23.64) în (23.63) și înmulțind ecuația obținută succesiv cu  $\psi_1^{(0)*}$  și  $\psi_2^{(0)*}$ , obținem

$$\left. \begin{aligned} \int \psi_1^{(0)*} (\hat{H}_0 + \hat{V}) (c_1 \psi_1^{(0)} + c_2 \psi_2^{(0)}) d\tau &= c_1 (E_1^{(0)} + V_{11}) + c_2 V_{12} = c_1 E, \\ \int \psi_2^{(0)*} (\hat{H}_0 + \hat{V}) (c_1 \psi_1^{(0)} + c_2 \psi_2^{(0)}) d\tau &= c_1 V_{21} + c_2 (E_2^{(0)} + V_{22}) = c_2 E. \end{aligned} \right\} \quad (23.65)$$

În felul acesta, pentru determinarea coeficienților  $c_1$  și  $c_2$  avem sistemul de două ecuații omogene

$$\left. \begin{aligned} (E_1^{(0)} + V_{11} - E) c_1 + V_{12} c_2 &= 0, \\ V_{21} c_1 + (E_2^{(0)} + V_{22} - E) c_2 &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (23.66)$$

a cărui condiție de compatibilitate este egalitatea cu zero a determinantului

$$\begin{vmatrix} E_1^{(0)} + V_{11} - E & V_{12} \\ V_{21} & E_2^{(0)} + V_{22} - E \end{vmatrix} = 0. \quad (23.67)$$

Dezvoltând pe (23.67) și rezolvind ecuația de gradul al doilea ce se obține (vezi (21.83) - (21.86)), găsim (pentru  $V_{11} = V_{22} = 0$ )

$$E = \frac{E_1^{(0)} + E_2^{(0)}}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{\delta^2 + 4 |V_{12}|^2}, \quad (23.68)$$

\* Această simetrie se obține pentru nivelul  $(0, 2^0, 0)$  cu  $l = 0$ . Pentru nivelul  $(0, 2^2, 0)$  cu  $l = 2$  se obține simetria  $E_{2g} (\Delta_g)$ .

unde s-a ținut seama de faptul că  $V_{12} = \int \psi_1^* \hat{V} \psi_2 d\tau = V_{21}^* = \int \psi_2^* \hat{V} \psi_1 d\tau$  și de aceea

$$V_{12} V_{21} = |V_{12}|^2.$$

În figura 23.6 este arătată dependența pozițiilor nivelelor de raportul  $\delta/|V_{12}|$ . În particular, pentru  $\delta = 0$  (rezonanța riguroasă) distanța dintre nivele este  $2|V_{12}|$ .

În cazul moleculei  $\text{CO}_2$ ,  $\delta = 16,7 \text{ cm}^{-1}$ ; admitind că distanța dintre nivele  $\sqrt{16,7^2 + 4|V_{12}|^2}$  este egală cu valoarea observată experimental  $102,8 \text{ cm}^{-1}$ , găsim constanta de interacțiune  $|V_{12}| = 50,5 \text{ cm}^{-1}$ , adică ea este aproximativ de trei ori mai mare decât distanța dintre nivele.

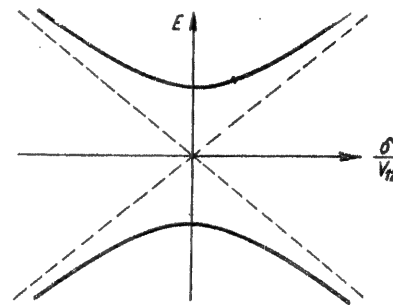


Fig. 23.6. — Dependența poziției nivelelor de raportul dintre distanța lor inițială și energia de perturbare.

În afară de bandele foarte intense discutate mai sus, în cazul moleculei  $\text{CO}_2$  se observă un număr apreciabil de bande mai puțin intense în efect Raman și mai ales în absorbția în infraroșu. Aceste bande corespund excitației armonice și frecvențelor de intercombinație. Frecvențele tuturor bandelor observate pot fi descrise foarte bine, cu o precizie până la câțiva  $\text{cm}^{-1}$ , cu ajutorul formulei de tip (21.124), conform căreia energia de vibrație conține termeni liniari și pătratici în raport cu numerele cuantice  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  și  $\nu_3$ .

Pentru  $\text{CO}_2$ , în conformitate cu existența vibrației dublu degenerate, trebuie aplicată formula (22.73), care diferă de (21.124) prin termenul suplimentar  $g_{22}^2$ , care depinde de momentul cinetic de vibrație, cum și de faptul că în locul lui  $(\nu_2 + \frac{1}{2})$  intervine  $(\nu_2 + 1)$ . După Dennison, sub formă numerică, această formulă este de forma (în  $\text{cm}^{-1}$ )

$$\begin{aligned} E_{\nu_1, \nu_2, \nu_3} &= 1351,2 \left( \nu_1 + \frac{1}{2} \right) + 672,2 (\nu_2 + 1) + 2394,4 (\nu_3 + 1) - \\ &- 0,3 \left( \nu_1 + \frac{1}{2} \right)^2 - 1,3 (\nu_2 + 1)^2 - 12,5 \left( \nu_3 + \frac{1}{2} \right)^2 + 5,7 \left( \nu_1 + \frac{1}{2} \right) (\nu_2 + 1) - \\ &- 21,9 \left( \nu_1 + \frac{1}{2} \right) \left( \nu_3 + \frac{1}{2} \right) - 11,0 (\nu_2 + 1) \left( \nu_3 + \frac{1}{2} \right) + 1,7 g_{22}^2. \end{aligned} \quad (23.69)$$

Valoarea dată mai înainte  $\delta = 16,7 \text{ cm}^{-1}$  pentru bandele  $(1, 0, 0)$  și  $(0, 2^0, 0)$  a fost calculată cu ajutorul formulei (23.69).

Este interesant de menționat că bandele de vibrație foarte puțin intense ale moleculei  $\text{CO}_2$ , situate în domeniul infraroșului apropiat, au fost descoperite în spectrul de absorbție al atmosferei planetei Venus. Ele corespund tranzițiilor de pe nivelul de zero pe nivelele (0, 0, 5), (0, 2<sup>o</sup>, 5) și (1, 0<sup>o</sup>, 5). Menționăm de asemenea că în afara bandelor cu nivel inițial zero au fost descoperite bande având drept nivele inițiale (0, 1<sup>o</sup>, 0), (0, 2<sup>o</sup>, 0), (0, 2<sup>o</sup>, 0) și (1, 0, 0).

Așa cum ne puteam aștepta, în baza interdicției alternative, în spectrul infraroșu se observă tranziții între nivele cu paritate diferită ( $\Delta v_2 + \Delta v_3$  - impar), iar în spectrul Raman între nivele cu aceeași paritate ( $\Delta v_2 + \Delta v_3$  - par); sînt pare nivelele pentru care suma  $v_2 + v_3$  este pară, impare nivelele pentru care suma  $v_2 + v_3$  este impară (vezi nota de la p. 811 și 813).

Pentru molecula triatomică nesimetrică liniară XYZ (fig. 23.5 b) avînd simetria  $C_{\infty v}$ , ambele vibrații de valență  $v_1$  și  $v_3$  aparțin tipului total simetric  $A_1$ , iar cea de deformare  $v_2$  tipului E. Toate vibrațiile sînt active în absorbția în infraroșu, iar în efect Raman sînt active numai vibrațiile de tipul  $A_1$  ( $v_1$  și  $v_3$ )\*. Drept exemplu poate servi molecula liniară nesimetrică  $\text{N}_2\text{O}$ , care are structura N—N—O; pentru această moleculă se observă în spectrul infraroșu și Raman frecvențele  $v_1 = 1285,5 \text{ cm}^{-1}$  și  $v_3 = 2223,5 \text{ cm}^{-1}$  și numai în infraroșu frecvența  $v_2 = 588,8 \text{ cm}^{-1}$ .

În cazul de față, ca și într-o serie de alte cazuri, lipsa interdicției alternative pentru liniile cele mai intense în spectrele de vibrație reprezintă una dintre dovezile cum că molecula  $\text{N}_2\text{O}$  nu are un centru de simetrie (liniaritatea moleculei este dovedită de structura de rotație a bandelor infraroșii de absorbție; vezi mai jos, § 23.4, p. 838).

Pentru molecula triatomică simetrică neliniară de tip  $\text{XY}_2$  (fig. 23.5 c) cu simetria  $C_{2v}$ , ambele vibrații total simetrice sînt de tipul  $A_1$ , cea de valență și cea de deformare ( $v_1$  și  $v_2$ ) și vibrația de valență antisimetrică de tip  $B_2$  ( $v_3$ ) sînt active și în spectrul infraroșu, și în spectrul Raman, așa cum s-a menționat mai înainte (p. 809). Pentru cazul cel mai important al moleculei de acest tip — molecula  $\text{H}_2\text{O}$  — în spectrul infraroșu și în efect Raman, în cazul vaporilor de apă, se observă cu suficientă intensitate frecvența  $v_1 = 3652 \text{ cm}^{-1}$ . Frecvențele  $v_2 = 1595 \text{ cm}^{-1}$  și  $v_3 = 3756 \text{ cm}^{-1}$  se obțin numai în absorbția în infraroșu.

Lipsa acestor frecvențe în efect Raman se explică în mod natural prin dependența slabă a tensorului de polarizabilitate de variația coordonatelor normale corespunzătoare vibrațiilor antisimetrice de valență și de deformare. Pentru prima din ele, urma tensorului de polarizabilitate, care determină în primul rînd intensitatea efectului Raman, este nulă în virtutea antisimetriei acestei vibrații (vezi p. 827); ea este nulă și pentru vibrațiile de deformare pură dacă se ia ca punct de plecare schema de aditivitate (vezi (23.51)).

Pentru molecula  $\text{H}_2\text{O}$ , spectrul de absorbție în infraroșu a fost studiat în amănunt. În afară de frecvențele fundamentale  $v_1$ ,  $v_2$  și  $v_3$  se observă o serie de armonice și frecvențe de intercombinație nu numai în domeniul infraroșu, dar și în cel vizibil. În tabela 23.2 sînt prezentate datele pentru pozițiile bandelor de vibrație corespunzătoare absorbției  $\text{H}_2\text{O}$ . Deosebit de importante sînt bandele de absorbție de la  $6,27 \mu$ ,  $3,17 \mu$ ,  $2,66 \mu$ ,  $1,87 \mu$ ,  $1,38 \mu$ ,  $1,13 \mu$ ,  $0,94 \mu$  și  $0,91 \mu$ . Din cauza existenței acestor bande, vaporii

\* În efect Raman, pentru vibrațiile de tipul E pot fi diferite de zero, în conformitate cu tabela 22.9, numai componentele  $\alpha_{xx}$  și  $\alpha_{yy}$  ale tensorului de polarizabilitate, iar ele se anulează în virtutea simetriei axiale ( $\alpha_{xx} = \alpha_{yy} \neq \alpha_{zz}$ ,  $\alpha_{xy} = \alpha_{yz} = \alpha_{zx} = 0$ ; vezi (18.33)).

de apă prezenți în atmosferă absorb o bună parte din radiația infraroșie care străbate atmosfera, în particular radiația infraroșie a Soarelui [282]. Între aceste bande există porțiuni de spectru în care atmosfera este relativ transparentă pentru radiația infraroșie, așa-zisele „ferestre de transparență”:  $0,95-1,05 \mu$ ,  $1,2-1,3 \mu$ ,  $1,5-1,8 \mu$ ,  $2,1-2,4 \mu$  și  $3,5-5 \mu$  [155 a].

Tabela 23.2

Bande de absorbție de vibrație-rotatie ale moleculei de apă

$v_1, v_2, v_3$	Tipul bandei	Lungimea de undă $\mu$	Frecvența $\text{cm}^{-1}$	$v_1, v_2, v_3$	Tipul bandei	Lungimea de undă $\mu$	Frecvența $\text{cm}^{-1}$
0, 0, 0	—	—	0	1, 2, 1	⊥	9670	10328,85
0, 1, 0		6,27	1594,78	0, 2, 2		9510	10523
0, 2, 0		3,17	3151,53	3, 0, 0		9440	10599,7
1, 0, 0		2,73	3656,65	2, 0, 1	⊥	9420	10613,12
0, 0, 1	⊥	2,66	3755,79	1, 0, 2		9190	10868,3
0, 3, 0		2,14	4666,65	0, 0, 3	⊥	9060	11032,36
1, 1, 0		1,91	5235,0	0, 5, 1	⊥	8880	11248,4
0, 1, 1	⊥	1,87	5331,19	1, 3, 1	⊥	8460	11813,44
0, 4, 0		1,63	6136,4	0, 3, 2		8330	12012
1, 2, 0		1,48	6775,0	2, 1, 1	⊥	8230	12151,22
0, 2, 1	⊥	1,45	6871,65	1, 1, 2		8070	12407,65
2, 0, 0		1,39	7201,4	0, 1, 3	⊥	7960	12565,01
1, 0, 1	⊥	1,38	7249,8	2, 2, 1	⊥	7330	13652,65
0, 0, 2		1,34	7445,0	3, 0, 1	⊥	7230	13830,92
1, 3, 0		1,21	8273,98	1, 0, 3	⊥	6990	14318,77
0, 3, 1	⊥	1,19	8373,6	3, 1, 1	⊥	6520	15347,91
2, 1, 0		1,14	8761,5	1, 1, 3	⊥	6320	15832,47
1, 1, 1	⊥	1,13	8807,65	3, 2, 1	⊥	5950	16821,61
0, 1, 2	⊥	1,11	9000,10	4, 0, 1	⊥	5920	16899,01
0, 4, 1	⊥	1,02	9833,5	2, 0, 3	⊥	5770	17495,49

Frecvențele bandelor de absorbție ale moleculei  $\text{H}_2\text{O}$  pot fi descrise, ca și cele ale moleculei  $\text{CO}_2$ , cu o bună aproximație, de ordinul  $\text{cm}^{-1}$ , utilizînd formula (21.124).

O descriere mai riguroasă a datelor experimentale pentru majoritatea frecvențelor cu o precizie de ordinul zecimilor de  $\text{cm}^{-1}$  poate fi obținută cu ajutorul formulei pentru energia nivelului de vibrație, în care, în afară de termenii liniari și pătrați în raport cu  $v_1, v_2, v_3$ , se ține seama și de termenii cubici [320].

Pentru molecula triatomică asimetrică neliniară XYZ (fig. 23.5 d), cu simetria  $C_s$ , toate cele trei vibrații aparțin tipului  $A_1$  și sînt active atît în spectrul infraroșu, cît și în spectrul Raman.

Pentru moleculele tetraatomice, în general numărul frecvențelor fundamentale poate fi șase: trei dintre frecvențe pot fi de valență și trei de deformare. În cazul existenței simetriei, numărul frecvențelor se micșorează în mod corespunzător. Cazuri particulare importante sînt molecula simetrică liniară  $\text{X}_2\text{Y}_2$ , cu simetria  $D_{\infty h}$ , și molecula simetrică piramidală  $\text{XY}_3$ , cu simetria  $C_{3v}$ .

Pentru molecula tetraatomică simetrică liniară  $X_2Y_2$  (fig. 23.7 a) cu șapte grade de libertate, se obțin trei vibrații de valență nedegenerate  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  și două vibrații de deformare degenerate  $\nu_4$ ,  $\nu_5$ . Vibrațiile  $\nu_1$  și  $\nu_2$  se bucură de simetria  $A_{1g}$ , vibrația  $\nu_3$  de simetria  $A_{1u}$ , vibrațiile  $\nu_4$  și  $\nu_5$  de

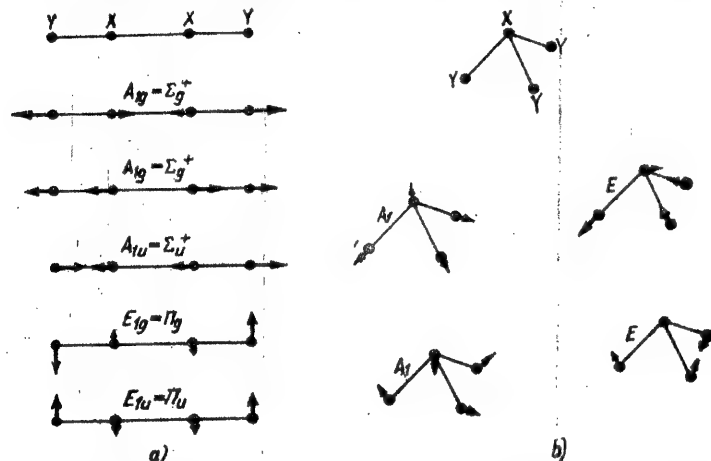


Fig. 23.7. — Vibrațiile moleculelor tetraatomice: a — vibrațiile unei molecule liniare de tip  $X_2Y_2$ ; b — vibrațiile unei molecule piramidale de tip  $XY_3$ .

simetria  $E_{1g}$  și, respectiv,  $E_{1u}$ . De aceea  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  și  $\nu_4$  sînt active în spectrul Raman, iar  $\nu_3$  și  $\nu_5$  în spectrul infraroșu. Pentru molecula de acetilenă  $C_2H_2$ , în spectrul infraroșu se observă frecvențele intense  $\nu_3 = 3\,287\text{ cm}^{-1}$  și  $\nu_5 = 729,1\text{ cm}^{-1}$ , iar în spectrul Raman frecvențele intense  $\nu_1 = 3\,373,7\text{ cm}^{-1}$  și  $\nu_2 = 1\,973,8\text{ cm}^{-1}$  și frecvența foarte slabă  $\nu_4 = 611,8\text{ cm}^{-1}$ .  $\nu_1$  și  $\nu_3$  corespund vibrațiilor legăturilor C—H simetrică și antisimetrică, iar  $\nu_2$  vibrației legăturii triple  $C \equiv C$ . În afară de frecvențele fundamentale, în spectrul infraroșu există un mare număr de armonice și frecvențe de intercombinație. Menționăm că pentru molecula  $C_2HD$ , care diferă de molecula  $C_2H_2$  prin înlocuirea atomului H cu atomul D, frecvențele  $\nu_1$  și  $\nu_2$  sînt active nu numai în spectrul Raman, ci și în spectrul infraroșu ( $\nu_1 = 3\,334,8\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_2 = 1\,851,2\text{ cm}^{-1}$ ), fapt legat de dispariția centrului de simetrie cu ocazia trecerii de la  $C_2H_2$  la  $C_2HD$ .

Pentru molecula tetraatomică simetrică piramidală  $XY_3$  (fig. 23.7 b) există cîte o vibrație total simetrică de tip  $A_1$  și cîte o vibrație dublu degenerată de tip  $E$  atît de valență, cît și de deformare (vezi § 22.5, p. 796). În felul acesta avem două vibrații de valență,  $\nu_1$  ( $A_1$ ) și  $\nu_3$  ( $E$ ), și două vibrații de deformare,  $\nu_2$  ( $A_1$ ) și  $\nu_4$  ( $E$ ). Toate acestea sînt active atît în spectrul infraroșu, cît și în spectrul Raman. Pentru molecula de amoniac  $NH_3$ , toate cele patru vibrații se manifestă în absorbția în infraroșu, iar dintre

ele vibrațiile total simetrice se observă și în efect Raman; liniile Raman corespunzătoare sînt total polarizate.

Lipsa în spectrul Raman a vibrațiilor dublu degenerate pentru care urma tensorului de polarizabilitate este nulă se explică în mod natural, ca și în cazul  $H_2O$ , prin intensitatea lor mică.

Frecvențele vibrațiilor fundamentale sînt:  $\nu_1 = 3\,336,7\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_2 = 949,8\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_3 = 3\,414\text{ cm}^{-1}$  și  $\nu_4 = 1\,627,5\text{ cm}^{-1}$ ; frecvențele de valență  $\nu_1$  și  $\nu_3$  sînt, de regulă, mult mai mari decît frecvențele de deformare  $\nu_2$  și  $\nu_4$ . Pentru frecvențele  $\nu_1$  și  $\nu_3$  se observă o dedublare de inversiune (vezi p. 767).

Pentru moleculele pentaatomice, în general numărul frecvențelor fundamentale poate fi de nouă. Însă, în cazul moleculei pentaatomice celei mai simetrice,  $XY_4$ , cu simetria  $T_d$ , numărul frecvențelor este numai de patru (vezi § 22.5, p. 798). Cu acest prilej se obțin două vibrații de valență,  $\nu_1$  și  $\nu_3$ , cu simetria  $A_1$  și  $F_2$ , și două vibrații de deformare  $\nu_2$  și  $\nu_4$ , cu simetria  $E$  și  $F_2$ . În conformitate cu tabela 22.9, toate aceste vibrații sînt active în spectrul Raman, iar în spectrul infraroșu sînt active numai vibrațiile triplu degenerate  $F_2$ . În cazul moleculei de metan  $CH_4$ , în spectrul infraroșu se observă frecvențele  $\nu_3 = 3\,022\text{ cm}^{-1}$  și  $\nu_4 = 1\,304\text{ cm}^{-1}$ , iar în spectrul Raman, în afară de frecvența triplu degenerată  $\nu_3$ , se observă numai frecvența simetrică de valență  $\nu_1 = 2\,914\text{ cm}^{-1}$ . În felul acesta, în spectrul Raman lipsesc frecvențele de deformare  $\nu_2$  și  $\nu_4$ . Valoarea calculată a frecvenței  $\nu_2$  este  $1\,528\text{ cm}^{-1}$ . La metan se observă o serie de armonice și frecvențe de intercombinație atît în spectrul infraroșu, cît și în spectrul Raman. Asupra chestiunii privind spectrul de vibrație al metanului — cea mai simplă moleculă organică — vom reveni în § 23.5, consacrat spectrelor de vibrație ale moleculelor organice. În paragraful următor vom analiza problema privind structura de rotație a bandelor de vibrație aparținînd moleculelor celor mai simple.

### § 23.4. STRUCTURA DE rotație a BANDELOR DE vibrație

Pentru moleculele poliatomice cele mai simple, ca și pentru moleculele biatomice, în cazul unei dispersii suficiente se reușește să se rezolve structura de rotație a bandelor de absorbție din spectrul infraroșu. Studiul acestei structuri permite să se obțină valorile constantelor de rotație ale stărilor de vibrație care se combină. În același timp, după regulile de selecție și intensitățile corespunzătoare tranzițiilor de rotație care însoțesc tranziția de vibrație, se pot face aprecieri cu privire la orientarea momentului de dipol al tranziției; pentru molecule care se bucură de o axă de simetrie preferențială se poate determina dacă acest moment este orientat de-a lungul axei moleculei (paralel cu ea) sau perpendicular pe ea. În mod corespunzător, bandele infraroșii de absorbție pot fi împărțite în bande paralele (notate cu semnul ||) și bande perpendiculare (notate cu semnul  $\perp$ ).

În opoziție cu aceasta, structura de rotație a bandelor de vibrație din spectrele Raman ale moleculelor poliatomice de regulă, nu poate fi rezolvată și banda se observă sub forma unei linii nerezolvate ca și în cazul moleculelor biatomice (vezi § 20.7, p. 721).

Ne vom limita la analiza structurii de rotație a bandelor infraroșii de absorbție.

Structura de rotație a bandelor de vibrație depinde de faptul dacă molecula este liniară sau neliniară și, în cazul moleculelor neliniare, de tipul de giroscop la care aparține: sferic, simetric sau asimetric.

Pentru moleculele poliatomice liniare, ca și pentru cele biatomice, energia de rotație se determină cu ajutorul formulei (19.23)  $E_{\text{rot}} = BJ(J+1)$  și de aceea pozițiile liniilor de rotație se găsesc după o formulă care, ca formă, coincide cu (20.131)

$$E' - E'' = \nu_{00} + E'_{\text{rot}} - E''_{\text{rot}} = \nu_{00} + B'J'(J'+1) - B''J''(J''+1), \quad (23.70)$$

unde  $\nu_{00}$  este frecvența liniei de zero care s-ar fi obținut pentru  $J' = J'' = 0$ , adică pentru o tranziție de vibrație pură. Deosebirea constă însă în aceea că constantele de rotație nu mai sînt funcții de un singur număr cuantic (vezi (20.111)), ci funcții de toate numerele cantice de vibrație  $v_1, v_2, \dots, v_k$  care caracterizează stările de vibrație. Ca și în (20.111), dependența respectivă este aproximativ liniară.

În conformitate cu (22.70), această dependență poate fi reprezentată sub forma

$$B_{v_1, v_2, \dots, v_k} = B_e - \sum_i \alpha_{ei} \left( v_i + \frac{s_i}{2} \right), \quad (23.71)$$

unde  $B_e$  este valoarea constantei de rotație pentru configurația de echilibru, iar  $s_i$  gradul de degenerescență al vibrației a  $i$ -a. În cazul particular al moleculei triatomice liniare,

$$B_{v_1, v_2, v_3} = B_e - \alpha_{e1} \left( v_1 + \frac{1}{2} \right) - \alpha_{e2} (v_2 + 1) - \alpha_{e3} \left( v_3 + \frac{1}{2} \right). \quad (23.72)$$

Determinînd experimental valorile constantei de rotație pentru o serie de nivele de vibrație, se poate găsi, cu ajutorul formulei de tip (23.71), valoarea de echilibru  $B_e$  a constantei de rotație.

Așa cum am văzut în § 20.7, pentru  $\Delta J = J' - J'' = 2, 1, 0, -1, -2$ , în conformitate cu (20.131), se obțin ansambluri de linii de rotație care formează ramurile S, R, Q, P și, respectiv, O. Pentru absorbția de dipol în domeniul infraroșu este valabilă regula de selecție generală (4.156) pentru tranzițiile de dipol,  $\Delta J = 0, \pm 1$ , conform căreia se obține atît ramura R pozitivă și ramura P negativă, cît și ramura de zero Q. Se poate arăta [53] că aceasta are loc într-adevăr pentru bandele perpendiculare cu moment de dipol al tranziției perpendicular pe axa moleculei, adică pentru bandele cu  $(P_z)_{v''v'} = 0$  ( $z$  — direcția axei moleculei). Pentru bandele paralele cu moment de dipol al tranziției orientat după axa moleculei, adică pentru bandele cu  $(P_x)_{v''v'} = (P_y)_{v''v'} = 0$ , se obține o interdicție suplimentară pentru tranzițiile cu  $\Delta J = 0$  și ramura Q lipsește; în acest caz, bandele au o structură analogă bandelor moleculelor biatomice, care nu au moment cinetic electronic.

Pentru bandele fundamentale ale moleculelor liniare corespunzătoare vibrațiilor de valență, momentul de dipol este orientat după axa moleculei; pentru acestea se obțin bande paralele. Dimpotrivă, în cazul vibrațiilor de deformare, pentru bandele fundamentale momentul de dipol este perpendicular pe axa moleculei și se obțin bande perpendiculare. De exemplu, pentru  $\text{CO}_2$ , banda (0, 0, 1) (vibrație cu simetria  $A_{1g}$ ) cu frecvența  $\nu_3 = 2349,3 \text{ cm}^{-1}$  este paralelă, iar banda (0, 1, 0) (vibrație cu simetria  $E_{1g}$ ) cu frecvența  $\nu_2 = 667,3 \text{ cm}^{-1}$  este perpendiculară; dintre armonice și frecvențe de intercombinație, o parte corespund bandelor paralele și o parte celor perpendiculare.

Clasificarea bandelor în paralele și perpendiculare în cazul moleculelor poliatomice este legată de momentul cinetic de vibrație. Pentru numărul cuantic  $l$  care determină valoarea acestui moment, cu ocazia tranzițiilor de dipol are loc regula de selecție  $\Delta l = 0, \pm 1$ . Bandele paralele se obțin pentru  $\Delta l = 0$ , iar cele perpendiculare pentru  $\Delta l = \pm 1$ . Aceasta rezultă din faptul că momentul cinetic de vibrație este orientat după axa moleculei și numărul cuantic  $l$  este analog numărului cuantic  $m$ , care determină proiecția  $J_z$  a momentului cinetic  $J$  pe direcția preferențială (vezi p. 138, formula (4.172)).  $(P_z)_{v''v'}$  este diferit de zero numai pentru  $\Delta l = l' - l'' = 0$ , iar  $(P_x)_{v''v'} \pm i(P_y)_{v''v'}$  numai pentru  $\Delta l = l' - l'' = \pm 1$ . Stările cu  $l = 0, 1, 2, \dots$  corespund tipurilor de simetrie  $A, E_1, E_2, \dots$  (vezi § 22.4, tabela 22.9), de aceea bandele paralele iau naștere cu ocazia tranzițiilor  $A - A, E_1 - E_1, E_2 - E_2$  ș.a.m.d., iar cele perpendiculare cu ocazia tranzițiilor  $A - E_1, E_1 - E_2, \dots$

Pentru frecvențele fundamentale ale moleculei  $\text{CO}_2$  obținem, respectiv, pentru tranziția  $A_{1g} - A_{1g}$  (frecvența  $\nu_3$ ) o bandă paralelă, iar pentru tranziția  $A_{1g} - E_{1g}$  (frecvența  $\nu_2$ ) una perpendiculară. Bandele perpendiculare se obțin numai în cazul variației numărului cuantic  $v_2$  al vibrației de deformare cu un număr impar, deoarece, în conformitate cu (22.72), paritatea lui  $l$  coincide cu paritatea lui  $v_2$ , iar în cazul unui  $\Delta v_2 = v_2' - v_2''$  par,  $\Delta l = l' - l''$  este de asemenea par.

Pentru bandele paralele, în cazul  $l' = l'' = 0$ , care are loc cu ocazia tranzițiilor de pe nivelul de vibrație de zero (cînd, evident,  $l'' = 0$ ), sînt interzise tranzițiile  $\Delta J = 0$ . Acesta este rezultatul împărțirii nivelelor de energie în pozitive (+) și negative (−) în raport cu oglindirea tuturor coordonatelor în origine (vezi § 19.1, p. 640). Pentru stările de vibrație nedegenerate cu  $l = 0$ , nivelele de rotație consecutive sînt pozitive (în cazul unui  $J$  par) și negative (în cazul unui  $J$  impar), adică funcția de undă totală a moleculei își păstrează sau își schimbă semnul cu ocazia ogîndirii. Dat fiind că la o asemenea ogîndire momentul de dipol schimbă semnul, sînt permise tranzițiile  $+$  →  $-$  și interzise tranzițiile  $+$  →  $+$  și  $-$  →  $-$ ; în particular sînt permise tranzițiile  $J \rightarrow J \pm 1$  și interzise tranzițiile  $J \rightarrow J$ . Pentru stările de vibrație dublu degenerate ( $l \neq 0$ ), fiecare nivel de rotație este dublu degenerat și reprezintă, așa cum se poate arăta (vezi mai jos § 24.2, p. 864), un ansamblu de stări pozitive și negative, de aceea interdicția  $\Delta J = 0$  nu mai are loc. Prin urmare, pentru bandele perpendiculare și paralele cu  $l = l'' \neq 0$  sînt permise atît tranzițiile  $\Delta J = \pm 1$ , cît și tranzițiile  $\Delta J = 0$ ; însă ramura Q care apare în bandele paralele cu  $l' = l'' \neq 0$  este slabă (vezi [53], p. 409).

Pentru o serie de molecule liniare tri- și tetraatomice s-a reușit să se rezolve structura de rotație a bandelor infraroșii de absorbție și să se determine cu o precizie apreciabilă constantele de rotație. Trebuie menționat că luarea unei decizii în privința faptului dacă o bandă este paralelă sau perpendiculară se poate face din aspectul general al bandei, deoarece în primul caz în vecinătatea liniei de zero există un minim de intensitate, iar în cel de-al doilea caz un maxim.

În cazul moleculelor de tip giroscop sferic, ca și în cazul moleculelor liniare este valabilă formula (23.70). Pentru radiația de dipol are loc regula de selecție obișnuită  $\Delta J = 0, \pm 1$  și bandele sînt formate din trei ramuri: R, P și Q. Pentru vibrațiile triplu degenerate se obține o despicare legată de

interacțiunea dintre vibrație și rotație. Structura bandelor de vibrație în infraroșu a putut fi rezolvată în cazul metanului și al câtorva altor molecule de tip  $XY_4$ .

Pentru molecule de tip giroscop simetric, energia de rotație se determină cu ajutorul formulei (19.74) sau (19.75) și, în mod corespunzător, poziția liniilor de rotație este dată de formula

$$E' - E'' = \nu_{00} + B'J'(J' + 1) - B''J''(J'' + 1) + (A' - B')K'^2 - (A'' - B'')K''^2 \quad (A > B) \quad (23.73)$$

sau

$$E' - E'' = \nu_{00} + B'J'(J' + 1) - B''J''(J'' + 1) + (C' - B')K'^2 - (C'' - B'')K''^2 \quad (C < B). \quad (23.74)$$

Ca și în cazul moleculelor liniare, obținem bande paralele și perpendiculare, după cum momentul tranziției este paralel sau perpendicular pe axa moleculei. Pentru acestea există diverse reguli de selecție, și anume:

$$\left. \begin{array}{l} \text{pentru bande paralele } \Delta K = 0, \Delta J = 0, \pm 1 \text{ pentru } K \neq 0, \\ [(P_{\pm})_{v'',v'} \neq 0] \quad \Delta K = 0, \Delta J = \pm 1 \text{ pentru } K = 0; \\ \text{pentru bande perpendiculare } K = \pm 1, J = 0, \pm 1. \\ [(P_{\pm})_{v'',v'} \neq 0, (P_{\pm})_{v'',v'} \neq 0] \end{array} \right\} \quad (23.75)$$

Regula de selecție pentru  $K$  în cazul radiației de dipol constituie un caz particular al regulilor de selecție generale (4.172) pentru componentele vectorului (la aceste reguli ne-am referit cu ocazia tratării regulilor de selecție pentru numărul cuantic  $l$  care determină valoarea momentului cinetic de vibrație la molecule liniare; vezi p. 839).

Spre deosebire de cazul spectrelor de rotație pură, când momentul de dipol este orientat după axa moleculei, fapt care conducea la regula de selecție  $\Delta K = 0$ , în cazul spectrelor de vibrație-rotatie momentul de dipol al tranziției poate să nu coincidă cu direcția axei moleculei.

Constantele de rotație ale stărilor care se combină depind, ca și în cazul moleculelor liniare, de numerele cuantice de vibrație. Această dependență nu este pronunțată, și de aceea, în cazul bandelor paralele, termenul din (23.73) sau (23.74) care conține  $K^2$  și este de forma  $[(A' - B') - (A'' - B'')]K^2$  sau  $[(C' - B') - (C'' - B'')]K^2$  este mic. Banda este formată din ramurile  $P$ ,  $R$  și  $Q$  și structura ei este asemănătoare cu structura bandei perpendiculare a moleculelor liniare. Spre deosebire de acest caz, la bandele perpendiculare termenii care conțin  $K'$  și  $K''$  joacă un rol esențial. Expresia (23.73) poate fi scrisă sub forma

$$E' - E'' = (\nu_{00})_{\pm K} + B'J'(J' + 1) - B''J''(J'' + 1), \quad (23.76)$$

unde

$$(\nu_{00})_{\pm K} = \nu_{00} + (A' - B') \pm 2(A' - B')K'' + [(A' - B') - (A'' - B'')]K''^2, \quad (23.77)$$

iar semnele  $+$  și  $-$  corespund la  $K' = K'' + 1$  și  $K' = K'' - 1$ ; într-o formă analogă se scrie și formula (23.74). Fiecare bandă este formată dintr-o serie de subbande cu diverse valori ale liniilor de zero  $(\nu_{00})_{\pm K}$ , fapt care complică mult structura ei. Însă, spre deosebire de cazul bandelor paralele, din analiza bandelor perpendiculare se poate determina nu numai constanta  $B$ , ci și constanta  $A$  (sau  $C$ ). O nouă complicare a structurii bandelor de vibrație a unei molecule de tip giroscop simetric se datorește interacțiunii dintre vibrații și rotație.

Structura bandelor de vibrație în absorbție este cercetată în cazul moleculei  $NH_3$  și pentru o serie întreagă de alte molecule de tip giroscop simetric.

În cazul moleculelor de tip giroscop asimetric, ca urmare a așezării complicate a nivelelor de rotație, structura de rotație a bandelor de vibrație este de asemenea destul de complicată. În același timp trebuie ținut seama de dependența constantelor de rotație  $A$ ,  $B$  și  $C$  de numerele cuantice de vibrație.

Dependența menționată are aproximativ o formă analogă cu (23.71). În particular, pentru o moleculă triatomică neliniară obținem

$$\left. \begin{array}{l} A = A_0 - \alpha_{A1}\left(v_1 + \frac{1}{2}\right) - \alpha_{A2}\left(v_2 + \frac{1}{2}\right) - \alpha_{A3}\left(v_3 + \frac{1}{2}\right), \\ B = B_0 - \alpha_{B1}\left(v_1 + \frac{1}{2}\right) - \alpha_{B2}\left(v_2 + \frac{1}{2}\right) - \alpha_{B3}\left(v_3 + \frac{1}{2}\right), \\ C = C_0 - \alpha_{C1}\left(v_1 + \frac{1}{2}\right) - \alpha_{C2}\left(v_2 + \frac{1}{2}\right) - \alpha_{C3}\left(v_3 + \frac{1}{2}\right). \end{array} \right\} \quad (23.78)$$

Constantele  $\alpha$  se pot exprima prin constantele de anarmonicitate  $a$  care intervin în termenii cubici ai dezvoltării (21.125), iar dacă  $\alpha$  se determină din experiență, pot fi găsite și constantele  $a$ . Acest lucru s-a putut realiza în cazul moleculei  $H_2O$  [54], [282].

Structura de rotație a bandelor depinde de regulile de selecție, care diferă în funcție de faptul după care axă este orientat momentul de dipol al tranziției: după axa  $a$  a momentului de inerție minim, după axa  $b$  a momentului de inerție mediu sau după axa  $c$  a momentului de inerție maxim (vezi tabela 19.4, p. 663). În cazul general obținem trei tipuri de bande: bande de tip  $a$ , bande de tip  $b$  și bande de tip  $c$ . În cazul particular al moleculei triatomice simetrice neliniare  $XY_2$ , momentul de dipol poate fi orientat fie după axa de simetrie a moleculei, fie de-a lungul unei axe perpendiculare pe ea, situată în planul moleculei, și există două tipuri de bande: paralele și perpendiculare. În cazul moleculei  $H_2O$ , axa moleculei servește drept axă a momentului de inerție mediu (vezi (19.2)) și bandele paralele aparțin tipului  $b$ , iar bandele perpendiculare tipului  $a$ ; lipsa în acest caz a bandelor de tipul  $c$  este o consecință a faptului că pentru o moleculă triatomică plană momentul de dipol nu poate fi perpendicular pe planul moleculei, adică nu poate fi orientat de-a lungul axei  $c$  a momentului de inerție maxim (vezi § 19.4, p. 651). Majoritatea bandelor de absorbție ale moleculei de apă,



pentru care se pot găsi date în tabela 23.2 (p. 835), sînt bande perpendiculare.

Analiza detaliată a bandelor de vibrație în absorbție ale moleculei de apă atît în domeniul infraroșu, cît și în domeniul vizibil a fost efectuată de către Mecke; așa cum s-a menționat (vezi p. 660), el a reușit pentru prima oară să interpreteze structura de rotație în spectrul unei molecule de tip giroscop asimetric. Ulterior, într-o serie de alte lucrări, au fost continuate cercetările bandelor infraroșii de absorbție ale moleculei de apă (pentru trimiteri la aceste lucrări vezi articolele scrise de Hacikuruzov [320]).

### § 23.5. SPECTRELE DE VIBRAȚIE ALE MOLECULELOR ORGANICE

Există numeroase studii privind spectrele de vibrație, atît infraroșii, cît și Raman, ale moleculelor organice, începînd cu cele mai simple, cum ar fi metanul,  $\text{CH}_4$ , etanul,  $\text{C}_2\text{H}_6$ , etilena,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , acetilena,  $\text{C}_2\text{H}_2$ , și derivații halogenați respectivi și terminînd cu molecule destul de complicate aparținînd unor clase foarte diferite și cu structuri de asemenea diferite. Pe măsură ce se complică molecula, crește numărul frecvențelor observate, manifestîndu-se, ca și înainte, cu intensitate maximă frecvențele fundamentale. Unele frecvențe sînt caracteristice (vezi § 21.2, p. 734) și sînt legate de existența în molecule a anumitor legături și grupuri de legături, a anumitor tipuri de structuri parțiale. Deosebit de importantă este manifestarea în spectre a frecvențelor corespunzătoare diverselor vibrații ale lanțurilor hidrocarbonate, vibrațiilor de valență și de deformare ale grupelor  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ , a frecvențelor caracteristice pentru duble legături și legături  $\text{C}-\text{X}$ , unde  $\text{X}$  reprezintă diverși atomi care înlocuiesc atomul de hidrogen. Deosebit de importantă este asemănarea dintre spectrele moleculelor care aparțin unei anumite clase de combinații, de exemplu spectrelor moleculelor hidrocarburilor normale saturate  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ . Dacă pentru o moleculă simplă spectrul respectiv poate fi interpretat numai pe baza studiului acestei molecule, în cazul unor molecule mai complicate o asemenea interpretare este posibilă numai dacă se efectuează o comparare sistematică între spectrele unei serii de molecule din clasa respectivă de combinații. Evident, drept puncte de plecare trebuie să fie spectrele celor mai simple molecule din clasa respectivă. În particular, în cazul hidrocarburilor saturate se pornește cu interpretarea de la spectrele metanului și etanului, în cazul hidrocarburilor nesaturate cu lanțuri deschise de la spectrul etilenei, în cazul hidrocarburilor aromatice de la spectrul benzenului.

Cea mai completă și mai sigură interpretare a spectrelor de vibrație ale moleculelor complicate este posibilă numai în cazul în care se procedează la calculul frecvențelor vibrațiilor, calcul care poate fi efectuat cu ajutorul metodelor descrise în capitolele 21 și 22. Constantele de forță (coeficienții dinamici) cu ajutorul cărora se exprimă frecvențele vibrațiilor trebuie determinate, așa cum s-a menționat la sfîrșitul § 21.4 (p. 750), prin metode semiempirice, utilizîndu-se valorile experimentale ale frecvențelor vibra-

țiilor. Căea cea mai rațională de rezolvare a problemei privind calculul vibrațiilor moleculelor este utilizarea valorilor constantelor de forță găsite pentru molecule mai simple în vederea calculului vibrațiilor moleculelor mai complicate din clasa de combinații respectivă. Pe această cale s-a reușit să se calculeze și să se interpreteze spectrele de vibrație pentru o serie de molecule complicate și de derivați ai acestora.

Baza interpretării spectrelor de vibrație ale moleculelor complicate o constituie datele experimentale certe; o contribuție apreciabilă aduce și confruntarea spectrelor de absorbție în infraroșu cu spectrele Raman. În afară de valorile exacte ale frecvențelor vibrațiilor este util să dispunem și de date privind intensitățile, iar în cazul spectrelor Raman și de date cu privire la polarizări. În particular, ultimele aduc un sprijin substanțial la stabilirea faptului care dintre frecvențe corespund vibrațiilor total simetrice și care celor parțial simetrice (vezi regulile (23.46) — (23.48)). Trebuie menționat că pentru spectrele Raman ale unui mare număr de hidrocarburi există date excelente obținute în urma unui ciclu de lucrări elaborate de Landsberg și colaboratori.

Rezultatele acestor lucrări sînt prezentate în monografia lui Landsberg, Bajulin și Sușcinski [63]. Aici sînt prezentate date privind frecvențele, intensitățile, lărgimile liniilor și date privind gradul de depolarizare al liniilor Raman pentru 140 de hidrocarburi din diverse clase studiate de autori, cum și date preluate din literatură pentru încă 138 de hidrocarburi.

Interpretarea spectrelor de vibrație este mult ușurată și uneori devine posibilă atunci cînd se utilizează metoda schimbului izotopic. Moleculele izotopice se bucură de aceeași energie potențială, însă din cauza deosebirii dintre masele atomilor frecvențele vibrațiilor lor diferă și în felul acesta crește numărul datelor oferite de experiență. În cazul moleculelor organice, o importanță deosebită prezintă cercetarea moleculelor care conțin deuteriu, în care atomii de hidrogen ușor,  $\text{H}$ , se înlocuiesc prin atomii de hidrogen greu,  $\text{D}$ . Cu acest prilej se micșorează considerabil frecvențele vibrațiilor de valență și ale celor de deformare ale legăturii  $\text{C}-\text{H}$ , în timp ce frecvențele celorlalte vibrații variază mult mai puțin.

În cazul substituirii izotopice a tuturor atomilor echivalenți de un anumit fel, simetria vibrațiilor se păstrează, iar în cazul substituirii izotopice a unei părți din numărul unor asemenea atomi ea se reduce și în spectru se pot schimba substanțial nu numai valorile frecvențelor vibrațiilor, ci și regulile de selecție, în particular, dacă cu prilejul substituirii izotopice dispăre centrul de simetrie (de exemplu cu ocazia trecerii de la molecula de etilenă  $\text{C}_2\text{H}_4$  la molecula de monodeuteroetilenă  $\text{C}_2\text{H}_3\text{D}$ ), încetează a mai fi valabilă interdicția alternativă.

Vom analiza unele exemple concrete de interpretare a spectrelor de vibrație ale moleculelor organice care ilustrează aplicarea teoriei spectrelor de vibrație. Cea mai simplă hidrocarbură saturată este primul termen al șirului  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ : metanul,  $\text{CH}_4$ ; caracterizarea generală a spectrului său de vibrație a fost dată la sfîrșitul § 23.3 (vezi p. 837). Așa cum am văzut, experimental se observă trei frecvențe de vibrație  $\nu_1(A_1)$ ,  $\nu_3(F_2)$  și  $\nu_4(F_2)$ ; valorile lor nu sînt suficiente pentru determinarea constantelor de forță ale



moleculei, al căror număr este de cinci. Aceste constante sînt următoarele:  $k_q$  constanta legăturii C—H,  $k_\alpha$  constanta unghiului H—C—H și trei constante de interacțiune:  $h$  pentru cele două legături C—H,  $a$  pentru legătura C—H în interacțiune cu unghiul H—C—H și  $l$  pentru două unghiuri adiacente H—C—H (fig. 23.8 a).

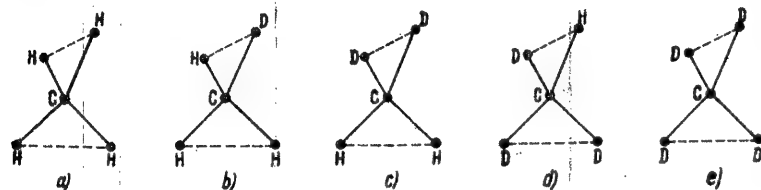


Fig. 23.8. — Molecula de metan și derivații ei deuteriosubstituiți: a — CH<sub>4</sub>; b — CH<sub>3</sub>D; c — CH<sub>2</sub>D<sub>2</sub>; d — CHD<sub>3</sub>; e — CD<sub>4</sub>.

Sub formă generală, energia potențială a moleculei se scrie

$$U = \frac{1}{2} k_q \sum_i q_i^2 + \frac{1}{2} k_\alpha \sum_{ij} \alpha_{ij}^2 + h \sum_{ij} q_i q_j + a' \sum_{ij} q_i \alpha_{ij} + b' \sum_{ijk} q_i \alpha_{jk} + l' \sum_{ijk} \alpha_{ij} \alpha_{ik} + o' \sum_{ijkl} \alpha_{ij} \alpha_{kl} \quad (i \neq j \neq l \neq k). \quad (23.79)$$

În afara celor cinci constante enumerate, în (23.79) intervine constanta de interacțiune  $b'$  dintre legătura C—H și unghiul nealăturat (de exemplu  $q_1, \alpha_{23}$ ) și constanta de interacțiune  $o'$  dintre două unghiuri neadiacente (de exemplu  $\alpha_{12}, \alpha_{34}$ ). Dacă însă se ține seama de condiția (22.43) și se ia  $a = a' - b'$  și  $l = l' - o'$ , formula (23.79) se poate transcrie în felul următor (vezi [55], vol. I, p. 230):

$$U = \frac{1}{2} k_q \sum_i q_i^2 + \frac{1}{2} k_\alpha \sum_{ij} \alpha_{ij}^2 + h \sum_{ij} q_i q_j + a \sum_{ij} q_i \alpha_{ij} + l \sum_{ijk} \alpha_{ij} \alpha_{ik}. \quad (23.80)$$

În (23.80) intervin cinci constante independente, așa cum și trebuia (vezi formula (22.64), p. 802), în care intervin cinci constante, combinații liniare ale constantelor  $k_q, k_\alpha, h, a = a' - b', l = l' - o'$ .

Menționăm că, dat fiind faptul că interacțiunea dintre o legătură cu unghi nealăturat și două unghiuri neadiacente este mică, neglijând constantele  $b'$  și  $o'$  din (23.79), am fi putut obține dintr-o dată (23.80).

Putem totuși determina cu certitudine toate cele cinci constante dacă utilizăm datele pentru derivații deuteriosubstituiți ai metanului, CH<sub>3</sub>D, CH<sub>2</sub>D<sub>2</sub>, CHD<sub>3</sub> și CD<sub>4</sub> (fig. 23.8 b, c, d, e), pentru care sînt studiate atât spectrele de absorbție în infraroșu, cât și spectrele Raman. Molecula CD<sub>4</sub>, ca și molecula CH<sub>4</sub>, prezintă simetria  $T_d$  și patru frecvențe fundamentale, moleculele CH<sub>3</sub>D, CHD<sub>3</sub> se bucură de simetria  $C_{3v}$  și au câte șase frecvențe fundamentale fiecare (trei frecvențe de tipul  $A_1$  și trei frecvențe de tipul  $E$ ) și, în sfîrșit, molecula C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>D<sub>2</sub> are simetria  $C_{2v}$  și nouă frecvențe fundamentale (patru frecvențe  $A_1$ , o frecvență  $A_2$  și câte două frecvențe  $B_1$  și  $B_2$ ). Numărul

total al frecvențelor este 27 și aproape toate se pot pune în evidență experimental.

În tabela 23.3 sînt prezentate datele pentru frecvențele vibrațiilor metanului și ale tuturor derivaților săi deuteriosubstituiți, atât cele experimentale, cât și cele calculate de către Stepanov [310] cu ajutorul a cinci constante. Pentru majoritatea frecvențelor, discordanța dintre valorile experimentale și cele calculate nu depășește 5–10 cm<sup>-1</sup>. Pentru fiecare vibrație se indică care dintre coordonate se modifică în măsura cea mai mare.

Tabela 23.3

Frecvențele vibrațiilor moleculelor de metan și derivaților cu deuteriu

Tipul de simetrie	Felul oscilațiilor	CH <sub>4</sub>		CD <sub>4</sub>	
		observat	calculat	observat	calculat
$A$	$q$	2914	2914	2085	2085
$E$	$\alpha$	—	1528	—	1096
$F_2$	$\alpha$	1304	1304	988	995
$F_2$	$q$	3022	3022	2258	2255
Tipul de simetrie	Felul oscilațiilor	CH <sub>3</sub> D		CHD <sub>3</sub>	
		observat	calculat	observat	calculat
$A_1$	$\alpha$	1307	1303	988	1000
$A_1$	$q$	2205	2209	2141	2143
$A_1$	$q$	2950	2950	3000	2988
$E$	$\alpha$	1156	1149	—	1025
$E$	$\alpha$	1474	1473	1292	1288
$E$	$q$	3031	3012	2860	2278
Tipul de simetrie	Felul oscilațiilor	CH <sub>2</sub> D <sub>2</sub>			
		observat	calculat		
$A_1$	$\alpha$	1035	—	1020	
$A_1$	$\alpha$	1450	—	1435	
$A_1$	$q$	2139	—	2161	
$A_1$	$q$	2974	—	2973	
$A_2$	$\alpha$	—	—	1330	
$B_1$	$\alpha$	1091	—	1086	
$B_1$	$q$	3020	—	3020	
$B_2$	$\alpha$	1286	—	1276	
$B_2$	$q$	2255	—	2254	

Trebuie menționat că pentru găsirea certă a sistemului de constante de forță este necesar ca, ținînd seama de erorile calculului teoretic ca urmare a imperfecțiunii modelelor folosite, cât și de cele privind datele experimentale, să avem un număr de valori experimentale ale frecvențelor considerabil mai mare decît numărul constantelor ce urmează a se determina, așa cum stau lucrurile în cazul de față. Trebuie de asemenea subliniat că o bună concordanță cu experiența nu se poate realiza decît dacă se ține seama de constantele de forță nediagonale; modelul forțelor de valență (vezi § 21.3, p. 739) oferă rezultate nesatisfăcătoare, iar rezultatele ce se obțin cu ajutorul modelului forțelor centrale sînt și mai necorespunzătoare. Aceasta este valabil nu numai în cazul tratat, ci și în majoritatea covârșitoare a celorlalte cazuri. Vibrațiile

moleculelor nu pot fi calculate corect decât dacă se ține seama de principalele interacțiuni dinamice. În cazul de față, valorile constantelor de forță, dacă le exprimăm în  $\text{cm}^{-2}$  \*, sînt

$$\left. \begin{aligned} k_q &= (8,34 \pm 0,03) \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}, & k_\alpha &= (0,71 \pm 0,03) \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}, \\ h &= (0,05 \pm 0,01) \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}, & a &= (0,35 \pm 0,05) \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}, \\ & & l &= (-0,035 \pm 0,005) \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}. \end{aligned} \right\} \quad (23.81)$$

Observăm că constanta  $a$  a interacțiunii dintre legătura C—H și unghiul alăturat H—C—H, este apreciabilă și reprezintă 50 % din valoarea constantei  $k_{\alpha}$ .

Următorul termen al seriei  $C_2H_{2n+2}$  — molecula de etan  $C_2H_6$  — reprezintă cea mai simplă moleculă care conține legătura C—C. Molecula de etan prezintă 18 grade de libertate de vibrație (numărul atomilor  $N = 8$ ,  $3N - 6 = 18$ ), printre care și un grad de libertate al vibrațiilor de torsiune. Două dintre grupe sînt rotite una față de cealaltă cu  $60^\circ$  (configurația *trans*, vezi fig. 21.14 a, p. 765) și molecula se bucură de simetria  $D_{3d}$  ( $S_6$ ). În afară de frecvența inactivă a vibrațiilor de torsiune de tipul  $A_{2g}$ , molecula prezintă 11 frecvențe de vibrație, și anume trei frecvențe de tipul  $A_{1g}$  și trei frecvențe de tipul  $E_g$ , active în spectrul Raman, și două frecvențe de tipul  $A_{1u}$  și trei frecvențe de tipul  $E_u$ , active în spectrul infraroșu. În scriere prescurtată avem

$$3A_{1g} + 3E_g + 2A_{1u} + 3E_u. \quad (23.82)$$

Calculul numărului vibrațiilor se face cu ușurință. Avem o coordonată  $Q$  (variația legăturii C—C) și cîte șase coordonate echivalente  $q_1, \alpha_{1j}, \beta_i$  (variațiile legăturilor  $q_i$  și ale unghiurilor  $\alpha_{1j}$  și  $\beta_i$ , fig. 23.9). Legăturii C—C îi corespunde vibrația de valență de tipul  $A_{1g}$ . În fiecare grupă alcătuită din cele trei legături C—H, cele trei unghiuri H—C—H și cele trei unghiuri C—C—H le corespund, ca și la molecula  $\text{NH}_3$ , cîte o vibrație de tipul  $A_1$  și cîte o vibrație de tipul  $E$ , vibrațiile din grupe putînd fi simetrice și antisimetrice în raport cu centrul; ca urmare se obține cîte o vibrație de valență din tipurile  $A_{1g}, A_{1u}, E_g, E_u$  pentru cele șase legături C—H și cîte o vibrație de deformare de aceeași tipuri pentru cele șase unghiuri H—C—H și cele șase unghiuri C—C—H. Însă, din cauza condițiilor suplimentare pentru unghiuri (analog condiției (22.43)),  $\alpha_{12} + \alpha_{13} + \alpha_{23} + \beta_1 + \beta_2 + \beta_3 = 0$  și  $\alpha_{45} + \alpha_{46} + \alpha_{56} + \beta_4 + \beta_5 + \beta_6 = 0$ , numărul vibrațiilor de deformare de tipurile  $A_{1g}$  și  $A_{1u}$  se reduce cu unitatea. Ca urmare avem următoarele vibrații:

$$\left. \begin{array}{l} \text{coordonata } Q \\ \text{coordonata } q \\ \text{coordonata } \alpha \\ \text{coordonata } \beta \end{array} \right\} A_{10} \left\{ \begin{array}{l} A_{1u} \\ A_{1u} \\ A_{1u} \\ A_{1u} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} E_g \\ E_g \\ E_g \\ E_g \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} E_u \\ E_u \\ E_u \\ E_u \end{array} \right\} \right\}, \quad (23.83)$$

de unde rezultă clasificarea celor 11 frecvențe după tipurile de simetrie în conformitate cu (23.82).

\* În acest scop, în conformitate cu formula (20.2), constantele de forță se scriu sub forma  $k = 4\pi^2 Mc^2 \left(\frac{\nu}{c}\right)^2$ ; se împarte apoi  $k$ , exprimat în dyn/cm, prin  $4\pi^2 Mc^2 \frac{g \cdot cm^2}{s^2}$ . Valorile constantelor citate de noi sînt calculate utilizînd valoarea lui  $m$  egală cu masa „spectroscopică” a atomului de hidrogen (vezi § 20.6, p. 716), care oarecum ține seama de anarmonicitatea vibrațiilor legăturilor C—H. Această masă are valoarea 1,088 (luînd drept unitate 1/16 din masa atomului de oxigen  $O^{16}$ ), iar masa spectroscopică a atomului de deuteriu este 2,126 (vezi p. 762 și [55], vol. I, p. 562). În locul variabilelor unghiulare  $\alpha$  s-au luat variabilele liniare  $\rho_{CH}$ , unde  $\rho_{CH} = 1,09 \text{ \AA} = 1,09 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$  este lungimea de echilibru a legăturii CH (vezi tot acolo, p. 328).

Energia potențială a etanului conține 21 de constante, însă unele dintre ele pot fi neglijate, de asemenea o parte din constante pot fi luate ca egale cu constantele analoge din cazul metanului. Ca urmare, făcând unele ipoteze suplimentare rezonabile, numărul constantelor necunoscute se reduce la șapte; ele pot fi determinate cu certitudine pe baza datelor pentru 22 de frecvențe observate ale etanului  $C_2H_6$  și deuterioetanului  $C_2D_6$ . Rezultatele calculului și interpretarea spectrului de vibrație al etanului sînt prezentate în tabela 23.4 [310].

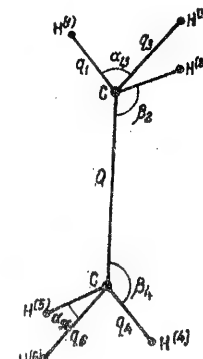


Fig. 23.9. — Molécula  
de etan.

Numărul constantelor de forță poate fi găsit din (23.83); pentru cele  $r$  coordonate de simetrie de un anumit tip se obțin  $\frac{r(r+1)}{2}$  constante, ceea ce dă  $6+3+6+6=21$ . Constantele de

interacțiune corespunzătoare unghiurilor sau legăturilor aflate departe una de alta, de exemplu constantele de interacțiune dintre legăturile  $q_1, q_2, q_3$  și legăturile  $q_4, q_6, q_9$ , se pot neglija. Constantele de interacțiune dintre unghiurile  $(q_1, \alpha_{12})$  și  $(q_1, \beta_1)$  se iau ca fiind egale între ele și egale cu constanta  $a$  din cazul metanului, constantele de tipul  $(\alpha_{12}, \alpha_{13}), (\alpha_{12}, \beta_1)$  și  $(\beta_1, \beta_2)$  se egalează cu constanta  $l$  a metanului, iar constanta de tipul  $(q_1, q_2)$  se egalează cu constanta  $h$  a metanului. Trebuie menționat că constanta  $h_K$  a unghiului H—C—H se consideră diferită de constanta  $h_x$  din cazul metanului, însă în urma calculului se constată că ea are aceeași valoare. Constanta  $k_q$  a legăturii C—H din cazul etanului este diferită de constanta  $k_q$  corespunzătoare metanului. Valorile constantelor  $h_K, h_Q$  și  $h_B$  ale

Tabela 23.4

Frecvențele vibrațiilor moleculelor de etan și deuteroetan (în  $\text{cm}^{-1}$ )

Tipul de simetrie	Fetelul vibrațiilor	$C_2H_6$		$C_2D_6$	
		observat	calculat	observat	calculat
$A_{1g}$	$Q$	993	997	852	847
$A_{1g}$	$\alpha\beta$	1375	1376	1158	1152
$A_{1g}$	$q$	2925	2901	2115	2105
$E_g$	$\beta$	1170	1167	970	971
$E_g$	$\alpha$	1460	1467	1055	1055
$E_g$	$q$	2960	2970	2225	2221
$A_{1u}$	$\alpha\beta$	1380	1380	1072—1100	1070
$A_{1u}$	$q$	2895	2897	2100	2097
$E_u$	$\beta$	827	827	601	601
$E_u$	$\alpha$	1465	1472	1072—1100	1080
$E_u$	$q$	2980	2984	2237	2231

legăturilor C—H, C—C și unghiului C—C—H și ale constantelor  $A$ ,  $m$  și  $n$ , corespunzătoare interacțiunilor de tipul  $(Q, \beta)$ ,  $(\beta_1, \beta_2)$  și  $(\beta_1, \beta_3)$ , sînt

$$\left. \begin{aligned} k_q(\text{CH}_3) &= (8,08 \pm 0,05) \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}, & h_q &= (7,02 \pm 0,05) \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}, \\ k\beta &= (0,92 \pm 0,05) \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}, & q &= (0,43 \pm 0,05) \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}, \\ m &= (0,12 \pm 0,01) \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}, & n &= (-0,02 \pm 0,01) \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2} \end{aligned} \right\} \quad (23.84)$$

S-a reușit calculul frecvențelor vibrațiilor unor molecule mai complicate de hidrocarburi saturate, cum ar fi, de exemplu, molecula de propan  $C_3H_{10}$ , de butan  $C_4H_{12}$  și de pentan  $C_5H_{14}$ , interpretându-se satisfăcător spectrele lor de vibrație pe baza utilizării rezultatelor calculului vibrațiilor  $CH_4$  și  $C_2H_6$ . Cu acest prilej s-a utilizat sistemul constantelor de forță obținute pentru  $CH_4$  și  $C_2H_6$ , adăugându-se numai un număr mic de constante suplimentare. De regulă, se obține o concordanță satisfăcătoare între valorile calculate ale frecvențelor și cele observate; abaterile nu depășesc, în general,  $10-20\text{ cm}^{-1}$ .

Calculare similare pentru propan, butan și alte câteva molecule de hidrocarburi saturate au fost efectuate de către Stepanov (vezi [55], vol. 1, cap. 14), iar apoi de către alți oameni de știință sovietici, în particular de Sușinski și Podlovchenko, care, pentru rezolvarea ecuațiilor seculare de grad superior, au utilizat mașini electronice de calcul [314]. La constantele (23.81) și (23.84) se adaugă cu acest prilej constanta unghiului  $C-C-C$ ,  $k_\gamma = 1,1 \cdot 10^6\text{ cm}^{-2}$ , constanta de interacțiune  $A_\gamma$  dintre legăturile  $C-C$  și unghiurile adiacente  $C-C-C$  și constantele de interacțiune  $l_{\gamma\gamma}$  și  $l_{\gamma\beta}$  dintre unghiurile  $C-C-C$  și unghiurile adiacente  $C-C-C$  și  $C-C-H$ ; în calcule se ia  $A_\gamma = A_\beta = A$  și  $l_{\gamma\gamma} = l_{\gamma\beta} = l$ . Au fost calculate frecvențele vibrațiilor și interpretate spectrele unor serii de hidrocarburi saturate conținând atomi de halogeni, în particular cele ale derivaților halogenosubstituiți ai metanului. Pentru derivații halogenosubstituiți ai metanului au fost de asemenea calculate intensitățile și polarizările în spectrele de vibrație pe baza schemei de aditivitate (vezi § 23.2, p. 818) [322].

Tabela 23.5

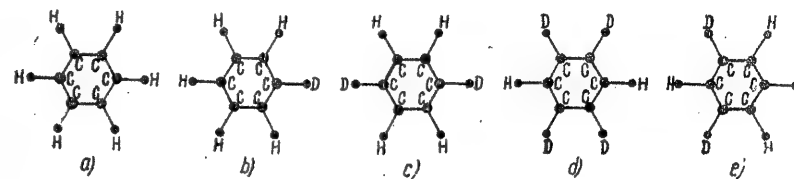
Frecvențele vibrațiilor moleculelor de benzen și deuterobenzen (în  $\text{cm}^{-1}$ )

Tipul de simetrie	Felul vibrațiilor	$C_6H_6$		$C_6D_6$	
		observat	calculat	observat	calculat
$A_{1g}$	$Q$	992	990	943	947
$A_{1g}$	$q$	3062	3062	2293	2292
$A_{2g}$	$\beta$	1326	1319	1037	1041
$E_{2g}$	$\gamma$	606	600	577	571
$E_{2g}$	$\beta$	1178	1170	867	854
$E_{2g}$	$Q$	1596	1589	1552	1566
$E_{2g}$	$q$	3047	3049	2265	2265
$B_{1u}$	$\gamma$	1010	1008	963	965
$B_{1u}$	$q$	3060	3059	2290	2289
$E_{2u}$	$\beta$	1110	1099	825	831
$B_{2u}$	$Q$	1648	1655	1577	1568
$E_{1u}$	$Q$	1037	1024	813	817
$E_{1u}$	$\beta$	1485	1480	1333	1320
$E_{1u}$	$q$	3080	3074	2290	2306
$B_{2g}$	neplane	703	705	601	599
$B_{2g}$		985	983	827	829
$E_{2g}$		849	844	662	665
$A_{2u}$		671	669	496	497
$E_{2u}$		405	405	352	354
$E_{2u}$		970	970	793	792

În afară de hidrocarburi saturate s-a reușit să se calculeze cu succes frecvențele vibrațiilor și să se interpreteze spectrele și pentru alte clase de combinații organice. Ne vom mai opri la spectrele de vibrație ale celei mai simple hidrocarburi aromatice: benzenul  $C_6H_6$ .

Calculul și interpretarea cea mai completă a spectrelor de vibrație ale benzenului și a unei serii de derivați ai acestuia au fost efectuate de către Kovner și colaboratori [312].

Molecula de benzen are 30 de grade de libertate de vibrație (numărul atomilor  $N = 12$ ,  $3N - 6 = 30$ ). Dintre acestea, 21 de grade de libertate corespund vibrațiilor plane și 9 grade de libertate celor neplane. Molecula

Fig. 23.10. — Molecula de benzen și derivații ei deuteriosubstituiți: a -  $C_6H_6$ ; b -  $C_6H_5D$ ; c -  $C_6H_4D_2$ ; d -  $C_6H_3D_3$ ; e -  $C_6H_2D_4$ .

se bucură de simetria  $D_{6h}$ , pentru care se obțin 14 frecvențe ale vibrațiilor plane și șase frecvențe pentru cele neplane, și anume

$$\left. \begin{aligned} \text{oscilații plane} & 2A_{1g} + A_{2g} + 4E_{2g} + 2B_{1u} + 2B_{2u} + 3E_{1u}, \\ \text{oscilații neplane} & 2B_{2g} + E_{2g} + A_{2u} + 2E_{2u}. \end{aligned} \right\} \quad (23.85)$$

Vibrațiile pare sînt active în efect Raman, iar cele impare în absorbția în infraroșu.

În tabela 23.5 sînt prezentate rezultatele calculului și interpretarea spectrelor benzenului  $C_6H_6$  și a deuterobenzenului  $C_6D_6$ .

În același timp, Kovner a calculat și a interpretat și spectre de vibrație pentru o serie de molecule parțial deuterizate:  $C_6H_5D$  cu simetria  $C_{2v}$ ,  $C_6H_4D_2$  și  $C_6H_3D_3$  cu simetria  $D_{3h}$  (fig. 23.10). A fost găsit sistemul constantelor de forță ale benzenului; pentru legăturile  $C-H$  și  $C-C$  constantele s-au constatat a fi  $k_q = 8,63 \cdot 10^6\text{ cm}^{-2}$  și  $k_Q = 11,36 \cdot 10^6\text{ cm}^{-2}$ . Ultima valoare este mai mare decît valoarea  $k_Q$  pentru legătura simplă  $C-C$ , egală aproximativ cu 7 (vezi (23.84)), și mai mică decît valoarea  $k_Q$  pentru legătura dublă, egală aproximativ cu 14, așa cum ne puteam aștepta ca urmare a caracterului intermediar (între simplă și dublă) al legăturii în cazul benzenului (vezi § 26.4, p. 964).

## § 23.6. SPECIFICITATEA ÎN SPECTRELE DE VIBRAȚIE

Importanța cea mai mare a studiului spectrului de vibrație constă în stabilirea legăturii dintre aceste spectre și structura moleculei, fapt care se traduce în primul rînd prin existența unor frecvențe caracteristice de vibrație (vezi § 21.2, p. 733, de asemenea § 23.5, p. 842) pentru anumite legături și unghiuri și diverse combinații dintre acestea, cum și pentru diversele grupe din moleculă și pentru diferitele structuri spațiale. Existența frecvențelor caracteristice constituie baza utilizării spectrelor de vibrație în scopul analizei structurale, adică pentru determinarea structurii moleculei

și pentru analiza spectrală în înțelesul îngust al cuvîntului, adică pentru determinarea compoziției amestecurilor.

Drept trăsături caracteristice pot servi atât frecvențele vibrațiilor înseși (frecvențele bandelor infraroșii de absorbție și frecvențele liniilor Raman), cât și valorile intensităților bandelor infraroșii de absorbție și valorile intensităților și polarizărilor liniilor Raman, de asemenea valorile lărgimilor de bande sau linii. În felul acesta, în afara parametrului de bază — frecvența vibrațiilor — pot exista și alți parametri caracteristici, și cel mai corect ar fi să se vorbească despre bande și linii caracteristice care se bucură de un ansamblu de parametri caracteristici.

Trebuie avut în vedere faptul că deseori prin frecvențe în spectrele de vibrație nu se înțeleg valorile frecvențelor, ci anumite tranziții de vibrație, de exemplu atunci cînd se vorbește despre frecvența unui tip de simetrie dată. În mod corespunzător, prin frecvențe caracteristice se poate înțelege o bandă sau o linie cu toate caracteristicile ei aferente — banda sau linia caracteristică.

Unui element structural dat din moleculă, de exemplu grupelor  $\text{CH}_2$  sau  $\text{CH}_3$  sau unor anumite tipuri de ramificații ale lanțurilor carbonice, îi poate corespunde nu o singură bandă sau linie, ci un ansamblu stabil caracteristic de linii și bande, putîndu-se astfel introduce noțiunea de elemente structurale caracteristice ale moleculei [313], care se manifestă în spectrele de vibrație. Din punct de vedere fizic, evidențierea unor asemenea elemente structurale se bazează pe faptul că acestora le corespund anumite grupuri de vibrații, care se descoperă în spectrele de vibrație după existența ansamblului caracteristic de linii sau bande.

Specificitatea bandelor infraroșii și a liniilor Raman cum și a ansamblurilor lor este legată de specificitatea vibrațiilor normale înseși ale moleculei. Vibrația poate fi caracteristică pentru o anumită coordonată sau pentru un grup de coordonate (adică poate corespunde unei anumite legături, unui anumit unghi sau ansamblului lor) din punctul de vedere al frecvenței, adică frecvența își păstrează valoarea în diverse molecule în cazul în care există aceste coordonate, și din punctul de vedere al formei, adică în cazul vibrației considerate pot varia numai coordonatele corespunzătoare. Trebuie subliniat faptul că, chiar dacă după formă vibrația nu este caracteristică și cu prilejul variației unei anumite coordonate variază și altele, ea poate fi totuși aproximativ caracteristică ca frecvență. De exemplu cu ocazia variației legăturilor, de cele mai multe ori variază apreciabil și unghiurile alăturate, însă în acest caz frecvența poate depinde în mică măsură de variația acestor unghiuri, adică interacțiunea legăturii cu unghiul vecin poate influența în mică măsură frecvențele vibrației legăturii și avem în felul acesta o vibrație de valență caracteristică ca frecvență. Bandele de absorbție în infraroșu și liniile Raman pot fi caracteristice ca intensitate, cu alte cuvinte intensitățile se pot păstra în molecule diferite. În general vorbind, valorile intensităților sînt mult mai sensibile decît valorile frecvențelor față de forma vibrațiilor și, în lipsa specificității vibrațiilor ca formă, poate să nu aibe loc specificitatea din punctul de vedere al intensității atunci cînd se păstrează specificitatea din punctul de vedere al frecvenței. De exemplu, vibrația

dublei legături  $\text{C}=\text{O}$  (legătura carbonilică) din moleculele organice este aproximativ caracteristică ca frecvență, care variază de la o combinație la alta cam între limitele  $1550$  și  $1800\text{ cm}^{-1}$ , și nu este caracteristică ca intensitate, care pentru liniile Raman variază de zeci de ori; în particular, dacă se trece de la molecula de acetonă  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  la molecula de benzo-fenonă  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5$ , frecvența legăturii  $\text{C}=\text{O}$  variază numai cu  $50\text{ cm}^{-1}$  (de la  $1708$  la  $1653\text{ cm}^{-1}$ ), iar intensitatea liniei Raman corespunzătoare crește de aproximativ 20 de ori [323].

Trebuie avut în vedere faptul important că concluziile cu privire la structura moleculelor se pot trage nu numai pe baza specificității vibrațiilor, ci și pe baza abaterilor de la specificitate, care, în general vorbind, sînt diferite în funcție de elemente structurale cu care interacționează elementul structural dat. Exemplul citat al acetonei și benzo-fenonei ilustrează cît se poate de bine acest lucru. În felul acesta, dacă după prezența bandelor sau liniilor caracteristice se pot trage concluzii cu privire la existența în moleculă a anumitor elemente structurale, după variațiile parametrilor acestor bande sau linii se pot trage concluzii cu privire la influențele dintre diversele elemente structurale.

Elementele caracteristice cele mai stabile se observă atunci cînd există o specificitate a vibrațiilor după formă, și mai ales în cazul vibrațiilor cu prilejul cărora variază numai o singură legătură sau un anumit unghi, ceea ce, de regulă, este rezultatul micimii interacțiunii dintre coordonata respectivă și celelalte.

Noțiunea de specificitate a vibrațiilor și criteriile de specificitate au fost analizate în amănunt de către Maiaș [306], [55 a]. Menționăm că drept măsură a specificității vibrației anumitei legături sau unghi după frecvență poate fi luat raportul

$$\rho = \frac{D_{\lambda\lambda} - v_{\lambda}^2}{D_{\lambda\lambda}}, \quad (23.86)$$

unde  $D_{\lambda\lambda}$  este coeficientul diagonal de interacțiune totală, care la limită, în cazul lipsei interacțiunii dintre diversele coordonate ( $D_{\lambda\mu} = 0$  pentru  $\lambda \neq \mu$ , vezi (21.126)), este egal cu pătratul  $v_{\lambda}^2$  al frecvenței vibrației corespunzătoare (amănunte vezi în [55], vol. 2, p. 360).

Actualmente există un material apreciabil privind specificitatea vibrațiilor și sînt găsite frecvențele caracteristice ale diverselor tipuri de legături și elemente structurale care conțin două sau mai multe legături. Într-un mare număr de cazuri sînt stabilite și variațiile acestor frecvențe caracteristice, după moleculele în a căror compoziție intervine elementul structural respectiv.

În tabela 23.6 sînt prezentate frecvențele caracteristice pentru o serie de legături și pentru elemente structurale mai complicate. Datele privind bandele și liniile caracteristice pot fi utilizate pentru analiza structurală a diverselor clase de combinații.

Pentru hidrocarburile saturate din seria parafinică, trăsăturile caracteristice necesare pentru analiza structurală au fost găsite de către Stepanov [55]. Sućinski a elaborat schema analizei structurale pe baza spectrelor Raman, atât pentru parafine, cît și pentru naftene și pentru hidrocarburile nesaturate, bazîndu-se pe relevarea elementelor structurale caracteristice, [313], [64], [65].

Tabela 23.6  
Frecvențele caracteristice ale vibrațiilor




Nr. crt.	Legături	Molecule și grupări	Frecvențe, cm <sup>-1</sup>
<i>Legături cu hidrogenul</i>			
1	C—H	Combinatii alifatic R <sub>1</sub> R <sub>2</sub> R <sub>3</sub> CH	2890±10
2		Combinatii alifatic R <sub>1</sub> R <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	2926±10 2853±10 1465±20
3		Combinatii alifatic RCH <sub>3</sub>	2962±10 2872±10 1450±20 1375±5
4	C—H	Alchene —CH=CH— ( <i>trans</i> )	3040÷3010 970÷960 1310÷1295
5	C—H	Alchene —CH=CH— ( <i>cis</i> )	3040÷3010 ~690
6	C—H	Alchene —CH=CH <sub>2</sub> (vinil)	3040÷3010 3095÷3075 995÷985 915÷905 1420÷1410 1300÷1290
7	C—H	Alchene CR <sub>1</sub> R <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	3095÷3075 895÷885 1420÷1410
8	C—H	Alchene CR <sub>1</sub> R <sub>2</sub> =CHR <sub>3</sub>	3040÷3010 840÷790
9	C—H	≡C—H C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , HCN	3300
10	C—H	Combinatii aromatice	~3030
		a) cinci atomi vecini de hidrogen nesubstituiți	770÷730 710÷690
		b) patru atomi de hidrogen nesubstituiți	770÷735
		c) trei atomi de hidrogen nesubstituiți	810÷750
		d) doi atomi de hidrogen nesubstituiți	860÷800
		e) un atom de hidrogen nesubstituit	900÷860
11	N—H	Amine secundare R <sub>1</sub> R <sub>2</sub> NH	3500÷3300 1650÷1550
12		Amine primare RNH <sub>2</sub>	3500÷3400 3400÷3300 1650÷1590

Tabela 23.6 (continuare)

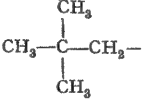
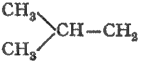
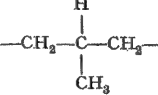
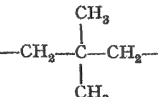
Nr. crt.	Legături	Molecule și grupări	Frecvențe cm <sup>-1</sup>
13	O—H	Alcool 1) Grupul OH liber 2) Grupul OH legat prin punte de hidrogen	3650÷3590 3570÷2500
14	P—H	Combinatii fosfororganice	2440÷2350
15	S—H	Combinatii organice care conțin sulf	2600÷2550
16	Si—H	Combinatii organice care conțin siliciu	2300÷2100
<i>Legături simple</i>			
17	C—F	Derivați cu fluor ai combinațiilor organice	1400÷1000
18	C—Cl	Derivați cu clor ai combinațiilor organice	800÷600
19	C—Br	Derivați cu brom ai combinațiilor organice	600÷500
20	C—I	Derivați cu iod ai combinațiilor organice	~500
21	C—S	Combinatii organice care conțin sulf	700÷570
22	C—N	Amine aromatice primare	1340÷1250
23	C—N	Amine aromatice secundare	1350÷1280
24	C—N	Amine aromatice terțiare	1360÷1310
25	C—O	CH <sub>3</sub> OH	1034
26	O—O	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	877
27	N—N	H <sub>2</sub> N·NH <sub>2</sub>	976
28	C—C		1250±5 1250÷1200
29	C—C		1170±5 1170÷1140
30	C—C		~950 ~1140 ~1170
31	C—C		~925 1250÷1200

Tabela 23.6 (continuare)

Nr. crt.	Legături	Molecule și grupări	Frecvența cm <sup>-1</sup>
<i>Legături duble</i>			
32	C=C	$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{R} & & \text{H} \end{array}$	1648 ÷ 1638
33	C=C	$\begin{array}{c} \text{R}_1 & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{R} & & \text{H} \end{array}$	1658 ÷ 1648
34	C=C	$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{R}_1 \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{R} & & \text{H} \end{array}$	1678 ÷ 1668
35	C=C	$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{R} & & \text{R}_1 \end{array}$	1662 ÷ 1652
36	C=C	$\begin{array}{c} \text{R}_1 & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{R}_2 & & \text{R} \end{array}$	1675 ÷ 1665
37	C=C	$\begin{array}{c} \text{R} & & \text{R}_2 \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{R}_1 & & \text{R}_3 \end{array}$	1675 ÷ 1665
38	C=C	Legătură conjugată cu fenilul	~1625
39	C=C	Legătură conjugată cu C=O sau C=C	~1600
40	C=O	Aldehyde alifatic saturate	1740 ÷ 1720
		$\begin{array}{c} \text{H} \\ & \diagdown \\ & \text{C}=\text{O} \\ & / \\ \text{R} \end{array}$	
41	C=O	Aldehyde nesaturate	1705 ÷ 1660
42	C=O	Cetone substituie cu lanț deschis	1725 ÷ 1705
		$\begin{array}{c} \text{R} \\ & \diagdown \\ & \text{C}=\text{O} \\ & / \\ \text{R} \end{array}$	
43	C=O	Cetone nesaturate	1685 ÷ 1663
44	C=O	Arlcetone	1700 ÷ 1680
		$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}=\text{O} \\ & / \\ & \text{R} \end{array}$	
45	C=O	α-Dicetone	1730 ÷ 1710
		$\begin{array}{c} -\text{C}-\text{C}- \\    \quad    \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	
46	C=O	β-Dicetone (fenolice)	1640 ÷ 1540
		$\begin{array}{c} -\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}- \\    \qquad \quad    \\ \text{O} \qquad \quad \text{O} \end{array}$	

Tabela 23.6 (continuare)

Nr. crt.	Legături	Molecule și grupări	Frecvențe cm <sup>-1</sup>
47	C=O	Acizi alifatici saturați	1725 ÷ 1700
		$\begin{array}{c} \text{HO} \\ & \diagdown \\ & \text{C}=\text{O} \\ & / \\ \text{R} \end{array}$	
48	C=O	Acizi carbonici aromatici	1700 ÷ 1680
49	C=O	Eteri normali superiori saturați	1750 ÷ 1735
		$\begin{array}{c} \text{RO} \\ & \diagdown \\ & \text{C}=\text{O} \\ & / \\ \text{R} \end{array}$	
50	C=N	Combinații cu lanț deschis	1690 ÷ 1640
51	C=N	Combinații α, β-nesaturate cu lanț deschis	1680 ÷ 1630
52	C=N	Combinații ciclice conjugate	1660 ÷ 1480
53	N=N	-N=N-	1630 ÷ 1575
54	N=O	Nitriți -O-N=O	1681 ÷ 1655
		a) forma <i>trans</i>	1625 ÷ 1613
		b) forma <i>cis</i>	
55	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ -\text{O}-\text{N} \end{array}$	Nitrați R-O-NO <sub>2</sub>	1650 ÷ 1610 1300 ÷ 1250
56	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{N} \end{array}$	R-NO <sub>2</sub>	1560 ÷ 1500 1370 ÷ 1300
57	S=O	Sulfoxizi	
		-S=O	1060 ÷ 1020
58	S=O	Sulfone	
		-SO <sub>2</sub> -	1160 ÷ 1140 1350 ÷ 1300
<i>Legături triple</i>			
59	C≡C	R-C≡C-H	2140 ÷ 2100
60	C≡C	R-C≡C-R	2260 ÷ 2190
61	C≡N	Nitrili -C≡N	2300 ÷ 2210
62	N≡N	Azide	2160 ÷ 2120
<i>Sisteme ciclice</i>			
63		Derivați ai ciclopropanului	865 1020 ÷ 1000
		$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$	
64		Derivați ai ciclobutanului	1000 ÷ 866
65		Derivați ai ciclohexanului	1005 ÷ 925 1055 ÷ 1000



Menționăm că pentru parafine se reușește să se distingă diverșii izomeri după trăsăturile caracteristice ale diverselor ramificații ale lanțurilor carbonice. Există particularități caracteristice în cazul existenței unor atomi

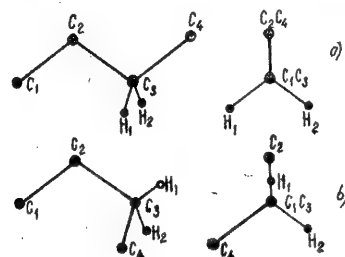


Fig. 23.11. — Izomerii de rotație ai butanului: a — forma trans; b — forma rotită.

cuaternari de carbon (ramificație de tipul  $\text{C} - \begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C} - \text{C} \\ | \\ \text{C} \end{array}$ ) a unor atomi terțiari

vecini (ramificație de tipul  $\text{C} - \begin{array}{c} \text{C} \quad \text{C} \\ | \quad | \\ \text{C} - \text{C} - \text{C} \end{array}$ ) și a unor atomi terțiari neadiacenți

(ramificații de tipul  $\text{C} - \begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C} - \text{C} - \text{C} \end{array}$ ). Utilizând spectrele de vibrație, putem deosebi, în afară de izomeri cu structuri diferite, diverși izomeri de rotație (vezi § 18.1, p. 602), care diferă prin rotația reciprocă a grupelor în jurul legăturilor simple. Drept exemplu pot servi izomerii de rotație ai butanului normal,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  (fig. 23.11). Spectrele de vibrație ale diverșilor izomeri de rotație se deosebesc prin aceea că pentru unele vibrații frecvențele capătă alte valori; tocmai acest fapt permite să se distingă asemenea izomeri [55], [62].

## Stările electronice și legătura chimică în moleculele biatomice

### § 24.1. PROPRIETĂȚILE STĂRILOR ELECTRONICE ALE MOLECULELOR ȘI LEGĂTURA CHIMICĂ

Este natural să începem analiza celor mai dificile probleme din spectroscopia moleculară — stările electronice și spectrele electronice ale moleculelor, ca și analiza vibrațiilor moleculelor și a spectrelor de vibrație — cu cazul moleculelor biatomice.

Molecula biatomică reprezintă un sistem format din două nuclee și un anumit număr de electroni care interacționează atât cu nucleele, cât și între ei, fapt care determină proprietățile stărilor electronice ale moleculei. Pentru caracterizarea stărilor electronice sînt importante, pe de o parte, proprietățile de simetrie care permit clasificarea acestor stări, iar pe de altă parte dependența energiei electronice a moleculei de distanța dintre nuclee, cu alte cuvinte aspectul curbelor de energie potențială. Dacă cu ocazia analizării vibrațiilor moleculei am pornit de la existența unei stări electronice stabile, adică de la o curbă de atracție cu un minim corespunzător distanței de echilibru dintre nuclee, la analiza proprietăților stărilor electronice este necesar ca pe lângă stările stabile să luăm în considerare și pe cele nestabile, adică *curbele de repulsie* (vezi § 17.3, p. 568).

Cu ocazia apropierii a doi atomi în interacțiune pot lua naștere atât stări stabile cât și stări nestabile: în primul caz ia naștere o legătură chimică, iar în cel de-al doilea caz o astfel de legătură nu apare; cu toate acestea, în momentul apropierii atomilor ei pot fi tratați ca o moleculă nestabilă și să caracterizăm într-un anumit fel starea ei electronică, de exemplu făcînd apel la proprietățile de simetrie.

Este important de remarcat faptul că problema stabilității stărilor electronice ale moleculei este o problemă de *legătură chimică*. De aceea cercetarea stărilor electronice ale moleculelor prin metode spectroscopice are o mare importanță pentru teoria legăturii chimice și invers, proprietățile stărilor electronice ale moleculelor nu pot fi studiate separat de teoria legăturii chimice.

Pentru caracterizarea stărilor electronice ale moleculelor (atît biatomice, cât și poliatomice) există două căi. Putem să analizăm starea moleculei ca un întreg sau, pornind de la proprietățile diverșilor electroni din mole-

culă, să analizăm configurația electronică a moleculei, păturile ei electronice. Aceste două căi sînt analoge tratărilor corespunzătoare din teoria spectrelor atomice, unde putem dintr-o dată caracteriza starea atomului în ansamblu și putem trata configurația electronică a atomului pornind de la proprietățile diversilor electroni. Am văzut ce importanță deosebită pentru studiul spectrelor atomice prezintă cea de-a doua cale de abordare a problemei. Întreaga teorie a spectrelor atomice se bazează pe caracterizarea aproximativă a stărilor electronice cu ajutorul anumitor ansambluri de numere cuantice și pe considerarea pentru fiecare configurație electronică a compunerii momentelor orbitale și de spin în conformitate cu modelul vectorial. Imaginea păturilor electronice ale atomilor constituie o bună aproximare a realității. Pentru molecule, în afară de a doua cale, destul de fructuoasă pentru tratarea stabilității stărilor electronice și a legăturii chimice, un rol important îl joacă și prima cale, cu ajutorul căreia starea electronică a moleculei se caracterizează în ansamblu, fără a se proceda la analiza detaliată a configurațiilor electronice. Însăși noțiunea de pături electronice moleculare este în general o aproximare mai grosieră decît în cazul atomilor; această aproximare dă, în primul rînd, o descriere calitativă. În mare măsură, un caracter calitativ are și teoria legăturii chimice. Rezolvarea destul de riguroasă a problemei privind legătura chimică este practic realizabilă, prin metode nu prea dificile, numai pentru cazurile cele mai simple: al moleculei de hidrogen  $H_2$  și al celei a ionului respectiv  $H_2^+$ . De observat că și în acest caz, al moleculei de hidrogen, interacțiunea dintre electroni joacă un rol substanțial la formarea legăturii chimice. Pentru molecule biatomice și poliatomice mai complicate, care conțin un număr mare de electroni, sîntem nevoiți să ne limităm numai la aproximări grosiere. Aceste aproximări permit să se înțeleagă o serie de proprietăți ale stărilor electronice ale moleculei, să se determine dacă aceste stări sînt sau nu sînt stabile, să se lămurească particularitățile esențiale ale legăturii chimice, însă ele sînt total inutilizabile în calcule suficient de riguroase.

În studiul stărilor electronice ale moleculelor, un rol important îl joacă posibilitatea separării aproximative a electronilor din moleculă în electroni aparținînd unor atomi distincți și electroni aparținînd moleculei în ansamblu și formînd păturile electronice moleculare. Această clasificare este esențială la tratarea celor două tipuri fundamentale ale legăturii chimice: heteropolare, sau ionice, și homeopolare, sau atomice. În cazul legăturii ionice, atomii electronegativi cedează electronii excedentari (din afara păturilor complete) atomilor electropozitivi. Ca urmare iau naștere ioni cu pături complete, care se mențin prin forțe electrostatice de atracție. În acest caz, interacțiunea ionilor poate fi tratată aproximativ ca o interacțiune dintre sarcini punctuale. Fiecare electron dintr-o astfel de moleculă ionică aparține unuia dintre ioni. Un exemplu tipic de moleculă ionică îl oferă molecula NaCl, care poate fi privită aproximativ ca fiind formată din ionul  $Na^+$  și ionul  $Cl^-$ , cu pături electronice complete  $2p^6$  și respectiv,  $3p^6$ ; electronul 3s al atomului Na, cu configurația normală  $2p^6 3s$ , trece la atomul Cl, cu

configurația normală  $3p^5$ , formînd pătura  $3p^6$ . În cazul cel mai important al legăturii homeopolare, electronii exteriori ai atomilor, care formează molecula, încep să aparțină moleculei ca atare\*, devin *electroni moleculari*. Pentru tratarea legăturii homeopolare este necesar să introducem reprezentările cuantice. Un exemplu tipic de legătură homeopolară îl oferă legătura chimică din molecule formate din doi atomi identici. De aceea la baza teoriei legăturii homeopolare stă tratarea ionului moleculei de hidrogen și mai ales al moleculei neutre de hidrogen, în care la formarea legăturii chimice participă doi electroni, cîte unul la fiecare dintre atomi, care însă încep să aparțină moleculei privity în ansamblu. Trebuie subliniat că legătura ionică și cea homeopolară reprezintă cazuri extreme, care se pot realiza cu o exactitate mai mare sau mai mică; sînt posibile cazuri intermediare, destul de depărtate de aceste două cazuri-limită.

Concomitent cu formarea moleculelor cu legături chimice destul de stabile — ionice, homeopolare și intermediare — există posibilitatea formării unor molecule mult mai puțin stabile, pe seama forțelor moleculare de polarizare, denumite frecvent *forțe Van der Waals*, deoarece ele se iau în considerare la scrierea ecuației de stare Van der Waals. Tratarea acestui tip de legătură prezintă un oarecare interes, legat de cercetarea spectroscopică a unor molecule foarte nestabile, în particular a moleculelor biatomice de mercur, cadmiu și zinc. Forțele Van der Waals sînt slabe în comparație cu *forțele chimice*, care determină formarea moleculelor stabile, de ale căror stări electronice ne vom ocupa în cele ce urmează. Cu acest prilej, atenția principală va fi îndreptată asupra stărilor electronice ale moleculelor cu legătură homeopolară.

Vom începe expunerea noastră cu caracteristicile stărilor electronice ale moleculei biatomice luate ca un întreg și vom trata problema clasificării acestor stări, cum și corespondența dintre acestea și stările electronice ale atomilor din care este constituită molecula (§ 24.2 și 24.3). Vom trece apoi la caracterizarea aproximativă a diversilor electroni din moleculă, aplicîndu-le principiul lui Pauli, fapt care va permite stabilirea numărului electronilor din păturile electronice moleculare și determinarea stărilor posibile ale moleculei cu diverse configurații electronice (§ 24.2 și 24.5). În ultimele paragrafe ale capitolului 24 (§ 24.6—24.9) vor fi tratate problemele de stabilitate ale stărilor electronice ale moleculei și teoria legăturii chimice, mai întîi pentru sistemele cele mai simple — al ionului moleculei de hidrogen  $H_2^+$  și al moleculei de hidrogen  $H_2$  —, iar după aceea și pentru alte molecule biatomice mai complicate. Analiza acestor probleme are o mare importanță și pentru teoria moleculelor poliatomice (vezi cap. 26). Proprietățile diverselor legături chimice dintre atomii vecini ai unei molecule poliatomice sînt asemănătoare în mare măsură cu proprietățile legăturii chimice dintr-o moleculă biatomică; am întîlnit o astfel de asemănare cu ocazia studiului specificității vibrațiilor diverselor legături din molecule complicate. Spectrelor electronice ale moleculelor biatomice, structurii lor

\* În cazul moleculelor poliatomice — diverselor legături sau ansambluri de legături; amănunte vezi în cap. 26, p. 962.

de vibrație și de rotație le este consacrat capitolul 25. Tot acolo se analizează interacțiunea dintre mișcările electronice și de rotație din aceste molecule. Ultima chestiune, deși se referă la caracterizarea stărilor electronice ale moleculelor biatomice, este totuși mai particulară decât celelalte chestiuni analizate în capitolul 24; de ea se leagă în mod direct problema structurii de rotație a bandelor electronice de vibrație.

#### § 24.2: CLASIFICAREA STĂRILOR ELECTRONICE ALE UNEI MOLECULE BIATOMICE LUATE CA UN ÎNTREG

Clasificarea stărilor electronice ale moleculelor biatomice este determinată în primul rând de existența simetriei axiale, a axei de simetrie de ordin infinit  $C_\infty$ , care trece prin nucleeele moleculei. După cum știm, o asemenea axă se întâlnește nu numai la o moleculă biatomică, ci și la oricare moleculă poliatomică liniară, de aceea rezultatele care decurg din existența simetriei axiale sînt valabile pentru oricare molecule liniare.

Din punctul de vedere al clasificării generale a configurațiilor de echilibru după simetria lor, moleculele liniare pot aparține la două grupuri punctuale (vezi § 18.4, p. 620): la grupul  $C_\infty$  și la grupul  $D_{\infty h}$ . În primul caz, mai general, molecula are o axă de simetrie  $C_\infty$  (cu ocazia rotației  $C_\phi$  în jurul acestei axe cu un unghi arbitrar  $\phi$  ea se transformă identic) și un număr infinit de plane de simetrie  $\sigma_v$ , care trec prin această axă\*. Aceste elemente de simetrie  $C_\infty$  și  $\sigma_v$  există pentru oricare molecule liniare. Drept exemplu pot servi toate hidrurile biatomice (HCl, LiH, NaH, CaH, HgH ș.a.m.d.), CO, NO, radicalii CH, NH, iar dintre moleculele poliatomice, HCN, OCS. În cel de-al doilea caz, molecula prezintă suplimentar un centru de simetrie  $i$  și un plan de simetrie  $\sigma_h$ , care trece prin centrul de simetrie și este perpendicular pe axa moleculei (de asemenea o axă de oglindire-rotație  $S_\infty$  și un număr infinit de axe de ordinul al doilea  $C_2$ , perpendiculare pe axa  $C_\infty$ ). O simetrie  $D_{\infty h}$  prezintă toate moleculele biatomice formate din două nuclee identice (molecule homonucleare), de exemplu  $H_2$ ,  $O_2$  și  $N_2$  și moleculele poliatomice liniare care conțin perechi de nuclee identice dispuse simetric, de exemplu  $CO_2$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2N_2$ ,  $C_4H_2$ .

Existența unei axe de simetrie de ordin infinit  $C_\infty$  duce la faptul că proiecția momentului cinetic pe această axă se conservă. Această proiecție se cuantifică în conformitate cu legea generală (2.12) și capătă anumite valori. Analog modului de clasificare a stărilor electronice ale atomilor, ca urmare a simetriei sferice, bazată pe cuantificarea momentului cinetic, clasificarea stărilor electronice ale moleculelor liniare este bazată pe cuantificarea proiecției momentului cinetic.

\* Plane verticale de simetrie ( $\sigma_v$ ), în cazul așezării verticale a axei de simetrie. În figuri însă, de multe ori, axa moleculei liniare se reprezintă printr-o dreaptă orizontală, așa cum se vede din figura 18.1 (p. 599).

În cazul atomului, tipic este cazul cuplajului normal, cînd se cuantifică momentul cinetic orbital total  $L$  și momentul cinetic de spin total  $S$ . Menționăm existența în acest caz a faptului, important pentru noi, că asupra momentului de spin total  $S$  acționează direct numai cîmpurile magnetice, iar asupra momentului orbital total  $L$  și cîmpurile electrice; de remarcă că, de regulă, acțiunea cîmpurilor electrice este mai substanțială decât acțiunea cîmpurilor magnetice.

În moleculă, ca și în atom, există interacțiuni electrostatice și magnetice între electroni, care conduc la compunerea vectorială a momentelor cinetice. Însă, spre deosebire de atom, într-o moleculă liniară există un cîmp electric cu simetrie axială și nu sferică, ca în cazul atomului. Acest cîmp acționează (și în general destul de intens) asupra momentului orbital total, provocînd din punct de vedere intuitiv precesia acestuia în jurul axei cîmpului, adică în jurul axei moleculei. Ca urmare, momentul orbital total încetează a se cuantifica și se conservă numai cuantificarea proiecției lui  $L_z$  pe axa moleculei:

$$L_z = m_L, m_L = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (24.1)$$

Energia stării depinde în mare măsură de  $m_L$  și anume numai de valoarea absolută a lui  $m_L$ . Aceasta corespunde reprezentărilor intuitive, conform cărora în cîmp electric ambele sensuri de rotație ale electronilor în jurul axei pot avea loc în mod egal\*. Se obișnuiește să se noteze valoarea absolută a proiecției momentului orbital total pe axa moleculei cu  $\Lambda$ . Numărul cuantic  $\Lambda$  ia valorile întregi

$$\Lambda = |m_L| = 0, 1, 2, \dots \quad (24.2)$$

și joacă în clasificarea stărilor electronice ale moleculelor liniare același rol ca și numărul cuantic  $L$  pentru clasificarea stărilor electronice ale atomilor. Prin analogie cu notațiile  $S, P, D, \dots$  a stărilor cu  $L = 0, 1, 2, \dots$  stările avînd valori consecutive ale lui  $\Lambda$  se notează de obicei, cu literele grecești majuscule:

$$\begin{array}{ccccccc} \Lambda = 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & \dots \\ \Sigma & \Pi & \Delta & \Phi & \Gamma & \dots \end{array} \quad (24.3)$$

Practic, pentru molecule biatomice avem de-a face cu valori ale lui  $\Lambda$  care nu depășesc 2; de cele mai multe ori se întîlnesc stări normale cu  $\Lambda = 0$  adică stări  $\Sigma$ , și stări excitate cu  $\Lambda = 0$  și  $\Lambda = 1$ , adică stări  $\Sigma$  și  $\Pi$ . Aceasta se poate înțelege analizînd păturile electronice moleculare, lucru care va fi efectuat în cele ce urmează (vezi § 24.4, p. 867).

Ca urmare a faptului că pentru  $\Lambda \neq 0$  sînt posibile două valori ale proiecției, pozitivă și negativă,  $m_L = \Lambda$  și  $m_L = -\Lambda$ , nivelele de energie cu  $\Lambda \neq 0$  sînt dublu degenerate. Dimpotrivă, nivelele  $\Sigma(\Lambda = 0)$  sînt nedegenerate.

\* Echivalența sensurilor opuse de rotație este perturbată de rotația moleculei, fapt care conduce la despicarea nivelelor (dedublarea  $\Lambda$ , vezi mai jos § 25.4, p. 915).

Spre deosebire de momentul orbital total, momentul de spin total asupra căruia câmpul electric axial simetric nu acționează, de regulă se păstrează aproximativ și se cuantifică în mod obișnuit. Ca și atomul, molecula se caracterizează printr-o anumită valoare a numărului cuantic de spin  $S$ . Pentru o valoare dată  $S$ , momentul de spin total se poate orienta în  $\kappa = 2S + 1$  moduri, ceea ce în cazul moleculei, ca și în cazul atomului, determină multiplicitatea  $\kappa$  a stărilor electronice. Ca urmare, pot exista stări de singleti  $^1\Sigma, ^1\Pi, ^1\Delta, \dots$  stări de dubleti  $^2\Sigma, ^2\Pi, ^2\Delta, \dots$ , de tripleți  $^3\Sigma, ^3\Pi, ^3\Delta, \dots$  ș.a.m.d. Ca și în cazul atomilor, multiplicitatea stărilor se indică cu ajutorul unui indice scris în stînga sus. În ceea ce privește structura fină a nivelelor electronice ale moleculei și rolul interacțiunii spin-orbită analiza acestor chestiuni impune luarea în considerare a rotației moleculei și va fi efectuată în capitolul următor (vezi § 25.4 p. 909). În capitolul de față vom indica multiplicitatea stărilor electronice, însă nu vom lua în considerare despicarea de multipleti.

Cu prilejul clasificării stărilor electronice ale moleculelor liniare, în afară de numărul cuantic  $\Lambda$  un rol important îl joacă caracteristicile legate de existența planelor de simetrie  $\sigma_v$  și, în cazul moleculelor care conțin nuclee identice, a centrului de simetrie  $i$ . În raport cu oglindirea în planul de simetrie  $\sigma_v$  care trece prin axa moleculei, (stările electronice) se împart în pozitive și negative, notate cu semnele  $+$  și  $-$ .

Pentru stările pozitive, funcția de undă electronică nu-și schimbă semnul la o oglindire în planul  $\sigma_v$ , pentru cele negative îl inversează:

$$\sigma_v \psi_{el}^+ = \psi_{el}^+, \quad \sigma_v \psi_{el}^- = -\psi_{el}^- \quad (24.4)$$

Cu ocazia tratării proprietăților funcției de undă totale a moleculei, stările se împart de asemenea în pozitive și negative, însă în acest caz trebuie luate în considerare proprietățile de simetrie atât ale funcției electronice, cât și ale funcției de undă de rotație, vezi mai jos p. 917.

Stările cu  $\Lambda = 0$  (stările  $\Sigma$ ), fiind nedegenerate, sînt fie pozitive ( $\Sigma^+$ ), fie negative ( $\Sigma^-$ ).

Stările dublu degenerate cu  $\Lambda \neq 0$  reprezintă, așa cum se poate arăta (vezi p. 864), un ansamblu de stări pozitive și negative. Dacă se ridică degenerarea (ceea ce se poate întîmpla ca urmare a acțiunii rotației, vezi nota de la p. 861) și nivelul se despică în două, unul dintre subnivele este pozitiv, iar celălalt negativ.

În cazul moleculelor liniare, aparținînd grupului punctual  $D_{\infty h}$  și avînd un centru de simetrie, stările electronice se clasifică în raport cu oglindirea în centru în pare și impare, analog situației care are loc pentru stările electronice ale atomilor în raport cu oglindirea în punctul în care se găsește nucleul. Pentru stările electronice ale moleculelor, ca și pentru stările de vibrație, paritatea și imparitatea se notează cu  $g$  și  $u$ . Fiecare stare electronică este, așadar, fie pară, fie impară, și în mod corespunzător avem stările

$$\begin{aligned} \Sigma_g^+, \Sigma_g^-, \Pi_g, \Delta_g, \dots \\ \Sigma_u^+, \Sigma_u^-, \Pi_u, \Delta_u, \dots \end{aligned} \quad (24.5)$$

862 Se obțin patru tipuri de stări  $\Sigma$  și cîte două tipuri de stări  $\Pi, \Delta, \dots$

Pentru stările pare, funcția de undă electronică nu-și schimbă semnul cu ocazia oglinirii în centrul de simetrie, iar pentru cele impare și-l schimbă:

$$i\psi_{el}^{(g)} = \psi_{el}^{(g)}, \quad i\psi_{el}^{(u)} = -\psi_{el}^{(u)} \quad (24.6)$$

În afară de proprietățile  $+$  și  $-$  și de proprietățile  $g$  și  $u$  ale funcției electronice a moleculelor cu centru de simetrie, putem lua în considerare și o a treia proprietate, legată de acestea două. Dacă introducem un sistem de coordonate  $x, y, z$  avînd originea în centrul de simetrie, iar axa  $z$  de simetrie

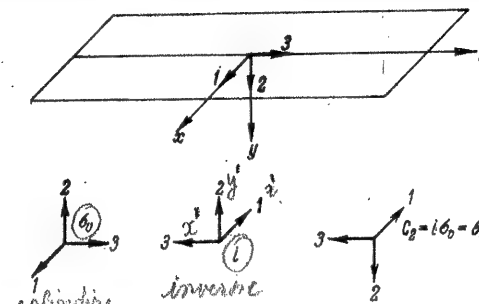


Fig. 24.1. — Legătura dintre proprietățile de simetrie și operațiile  $\sigma_v$ ,  $i$  și  $C_2$ .

*Operații de simetrie*  
1) inversa față de centrul de simetrie  
2) oglindirea în raport cu planul de simetrie  
3) permutarea nucleilor (legate de 1) + 2)

isuprapusă peste axa moleculei și dacă considerăm că planul  $\sigma$  coincide cu planul  $xz$  (fig. 24.1) atunci pentru coordonatele tuturor electronilor, ca urmare a inversiunii  $i$ , avem transformarea

$$x' = -x, \quad y' = -y, \quad z' = -z, \quad (24.7)$$

iar cu ocazia oglinirii  $\sigma_v$  transformarea

$$x'' = x', \quad y'' = -y, \quad z'' = z. \quad (24.8)$$

Ca urmare a inversiunii și oglinirii obținem următoarea transformare a coordonatelor tuturor electronilor:

$$x''' = -x, \quad y''' = y, \quad z''' = -z, \quad (24.9)$$

adică o rotație  $C_2$  cu  $180^\circ$  în jurul axei  $y$ , echivalentă pentru funcția electronică cu permutarea nucleilor identice\*. Față de operația de permutare a nucleilor identice, stările electronice se împart în simetrice ( $s$ ) și antisimetrice ( $a$ ). Pentru primele, la aplicarea operației  $P$  funcția electronică nu-și schimbă semnul, pentru cele de-a doua îl inversează:

$$P\psi_{el}^{(s)} = C_2\psi_{el}^{(s)} = \psi_{el}^{(s)}, \quad P\psi_{el}^{(a)} = C_2\psi_{el}^{(a)} = -\psi_{el}^{(a)}. \quad (24.10)$$

În virtutea legăturii (24.7) - (24.9) dintre operațiile  $i$ ,  $\sigma_v$  și  $C_2$ , stările pare pozitive și cele impare negative sînt simetrice, iar stările pare negative și cele impare pozitive sînt antisimetrice:

$$\left. \begin{matrix} g, + \\ u, - \end{matrix} \right\} s, \quad \left. \begin{matrix} g, - \\ u, + \end{matrix} \right\} a. \quad (24.11)$$

\* Funcția de undă electronică depinde de coordonatele electronilor față de nucleu. Rotația cu  $180^\circ$  a tuturor electronilor față de centrul de simetrie este echivalentă cu rotația opusă a nucleelor, aceasta din urmă reducîndu-se deci la permutarea lor.





fundamental  $^2S$ ) și aluminiiu (termenul fundamental  $^2P^0$ ), se obțin stările  $^1\Sigma^+$ ,  $^1\Pi$  și  $^3\Sigma^+$ ,  $^3\Pi$ ; starea normală a moleculei este starea  $^1\Sigma^+$ .

Tabela 24.1 și formula (24.17) se pot utiliza de asemenea și la molecule constituite din doi atomi identici, însă atunci mai trebuie cunoscută paritatea stărilor. Aici sînt posibile două cazuri.

Tabela 24.1

Stările electronice ale moleculei care se obțin din stările date ale atomilor

Stările atomilor	Stările moleculei
$S + S$	$\Sigma^\pm$
$S + P$	$\Sigma^\mp, \Pi$
$S + D$	$\Sigma^\pm, \Pi, \Delta$
$P + P$	$\Sigma^+, \Sigma^\pm, \Sigma^-, \Pi, \Pi, \Delta$
$P + D$	$\Sigma^+, \Sigma^\mp, \Sigma^-, \Pi, \Pi, \Pi, \Delta, \Delta, \Phi$
$D + D$	$\Sigma^+, \Sigma^+, \Sigma^\pm, \Sigma^-, \Sigma^-, \Pi, \Pi, \Pi, \Pi, \Delta, \Delta, \Delta, \Phi, \Phi, \Gamma$

Observație. La aceeași paritate a stărilor atomilor, în cazul stărilor  $\Sigma$  se ia semnul de sus, la parități diferite cel de jos.

Dacă atomii se găsesc în stări diferite, numărul total al stărilor moleculei ce se obțin se dublează \* și fiecare stare poate fi pară sau impară.

Dacă atomii se găsesc în stări identice ( $S$  sau  $P$ ) stările moleculei obținute în conformitate cu tabela 24.1 sînt

$$S + S \quad \Sigma_g^+ \text{ pentru } \kappa = 1, 5 \quad \Sigma_u^+ \text{ pentru } \kappa = 3, 7, \quad (24.18)$$

$$P + P \quad \Sigma_g^+, \Sigma_g^-, \Sigma_u^-, \Pi_g, \Pi_u, \Delta_g \quad \Sigma_u^+, \Sigma_u^-, \Sigma_g^-, \Pi_g, \Pi_u, \Delta_u \quad (24.19)$$

pentru  $\kappa = 1, 5$ ,                      pentru  $\kappa = 3, 7$ .

De exemplu, în conformitate cu (24.18) și (24.17) doi atomi de hidrogen aflați în starea fundamentală  $^2S$  formează o moleculă de hidrogen în stările ( $\kappa = 1, 3$ )  $^1\Sigma_g^+$ ,  $^3\Sigma_u^+$ , iar din doi atomi de azot, aflați în starea fundamentală  $^4S$  ( $\kappa = 1, 2, 3, 5, 7$ ) iau naștere stările moleculei de azot  $^1\Sigma_g^+$ ,  $^3\Sigma_u^+$ ,  $^5\Sigma_g^+$ ,  $^7\Sigma_u^+$ . În conformitate cu (24.19) și (24.17), din doi atomi de carbon sau de oxigen aflați în starea fundamentală  $^3P$  ( $\kappa = 1, 3, 5$ ) se obțin stările moleculei corespunzătoare  $^1\Sigma_g^+$ ,  $^1\Sigma_g^+$ ,  $^1\Sigma_u^+$ ,  $^1\Pi_g$ ,  $^1\Pi_u$ ,  $^1\Delta_g$ ;  $^3\Sigma_u^+$ ,  $^3\Sigma_u^+$ ,  $^3\Sigma_g^+$ ,  $^3\Pi_g$ ,  $^3\Pi_u$ ,  $^3\Delta_u$ ;  $^5\Sigma_g^+$ ,  $^5\Sigma_g^+$ ,  $^5\Sigma_u^+$ ,  $^5\Pi_g$ ,  $^5\Pi_u$ ,  $^5\Delta_g$ . După cum se vede, numărul stărilor care se obțin poate fi destul de mare. Însă, dintre aceste stări sînt stabile numai acelea cărora le corespund curbe de atracție; celelalte sînt nestabile. Din compararea stărilor atomice cu cele moleculare nu putem decide care dintre stări sînt stabile. Pentru aceasta este necesar să

\* Este indiferent în care dintre cele două stări se găsește un atom sau celălalt, fapt care duce la dublarea numărului stărilor.

efectuăm o analiză bazată pe cercetarea interacțiunilor dintre electronii din moleculă, electroni care pot conduce fie la atracția atomilor, însoțită de formarea legăturii chimice, fie la repulsia atomilor. O asemenea analiză poate fi efectuată pe bază de metode aproximative, metode care vor fi expuse mai jos.

În cazurile cele mai simple, analiza menționată permite să se stabilească în mod univoc cărora dintre stările sistemului formate din doi atomi în interacțiune le corespund curbe de repulsie și cărora curbe de atracție. În particular, pentru molecula de hidrogen, dintre două stări posibile  $^1\Sigma_g^+$  și  $^3\Sigma_u^+$  care iau naștere cu prilejul interacțiunii atomilor de hidrogen aflați în starea fundamentală  $^2S$ , prima este stabilă și reprezintă starea fundamentală a moleculei iar a doua instabilă (vezi fig. 24.11 p. 883). Stării  $^1\Sigma_g^+$  îi corespunde o curbă tipică de atracție cu un minim pronunțat, stării  $^3\Sigma_u^+$  o curbă tipică de repulsie. În cazuri mai complicate se obțin de asemenea atît stări stabile, cît și nestabile; de regulă, numărul celor două categorii de stări este același, fie riguros, fie aproximativ.

#### § 24.4. CARACTERISTICILE DIVERȘILOR ELECTRONI DIN MOLECULĂ ȘI PĂTURILE ELECTRONICE MOLECULARE

Să analizăm acum caracteristicile stărilor diverșilor electroni dintr-o moleculă biatomică (stări monoelectronice) și păturile electronice moleculare în care se grupează diverșii electroni.

O asemenea analiză prezintă, așa cum am mai menționat, o aproximație mai puțin reușită decît în cazul atomilor. Interacțiunea dintre electronii din moleculă care realizează legătura chimică este destul de mare, și pentru diversele cazuri-limită este necesar să se utilizeze diferite aproximații, să se facă confruntarea acestora pentru a se obține un tablou calitativ corect al structurii electronice a moleculei.

Vom analiza mai întîi caracteristicile stărilor monoelectronice din moleculă, făcînd abstracție de dependența de proprietățile atomilor care o constituie.

Cea mai importantă caracteristică aproximativă a stării unui electron din atom (vezi § 7.1) este numărul cuantic azimutal  $l$ , care determină valoarea momentului orbital  $l$  al acestui electron. În funcție de valorile lui  $l$  am distins electroni  $s, p, d, f, \dots$  și am obținut păturile care se completează cu 2, 6, 10, 14... electroni. Posibilitatea însăși a introducerii numărului cuantic  $l$  a fost legată de imaginea aproximativă a faptului că fiecare electron se mișcă în câmpul cu simetrie sferică al nucleului și al celorlalți electroni.

Într-o moleculă biatomică sau poliatomică liniară se poate considera în mod analog (aproximativ) că un anumit electron se mișcă în câmpul axial simetric al nucleelor care formează axa moleculei și al celorlalți electroni. Legat de aceasta, caracteristica aproximativă fundamentală a stărilor monoelectronice este numărul cuantic  $\lambda$ , care determină valoarea absolută a pro-



iecției momentului orbital al electronului pe axa moleculei. Dat fiind că mărimea acestei proiecții este

$$l_z = m_l, \text{ unde } m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \quad (24.20)$$

$\lambda$  capătă valorile

$$\lambda = |m_l| = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (24.21)$$

Energia electronului din moleculă depinde numai de valoarea absolută a proiecției, deoarece asupra electronului din moleculă acționează câmpul electric (vezi mai sus tratarea analogă pentru numărul cuantic  $\Lambda$ ).

Prin analogie cu  $l = 0, 1, 2, 3, \dots$  din cazul atomilor (vezi p. 192), stările cu  $\lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$  se notează cu litere grecești minuscule

$$\left. \begin{aligned} \lambda = 0, 1, 2, 3, \dots \\ \sigma, \pi, \delta, \varphi, \dots \end{aligned} \right\} \quad (24.22)$$

și se vorbește despre stări  $\sigma, \pi, \delta, \dots$ , și electroni  $\sigma, \pi, \delta, \dots$ .

Putem determina cu ușurință numărul electronilor echivalenți de un anumit fel, adică al electronilor cu un anumit  $\lambda$ , care se bucură de aceleași proprietăți, dacă nu ținem seama de spin și semnul proiecției  $l_z$ . \* În conformitate cu principiul lui Pauli, în moleculă nu pot exista mai mult de doi electroni în aceleași stări cuantice și, prin urmare, cu aceleași ansambluri de numere cuantice. Electronii echivalenți  $\sigma(\lambda = 0)$  pot diferi prin mărimea  $m_s$  a proiecției spinului pe axa moleculei, care poate lua două valori

$\left(m_s = \frac{1}{2} \text{ și } m_s = -\frac{1}{2}\right)$ ; obținem pătura moleculară  $\sigma^2$ , care se completează cu doi electroni. Electronii echivalenți  $\pi, \delta, \dots$  pot diferi prin semnul proiecției momentului orbital și prin semnul proiecției spinului pe

axa moleculei, adică există patru stări diferite  $\left(m_l = \lambda, m_s = \frac{1}{2}; m_l = \right.$

$= \lambda, m_s = -\frac{1}{2}; m_l = -\lambda, m_s = \frac{1}{2}; m_l = -\lambda, m_s = -\frac{1}{2}\right)$  și se obțin

păturile moleculare  $\pi^4, \delta^4, \dots$ , care se completează cu câte patru electroni fiecare. În felul acesta, în molecule liniare nu pot exista mai mult de patru electroni echivalenți, adică nu există pături electronice moleculare care să se completeze cu mai mult de patru electroni. Păturile  $\sigma$  ( $\lambda = 0$ ) se completează cu doi electroni, iar păturile  $\pi, \delta, \dots$  ( $\lambda > 0$ ) cu patru electroni. (Păturile  $\sigma$  ( $\lambda = 0$ ) se completează cu doi electroni, iar păturile  $\pi, \delta, \dots$  ( $\lambda > 0$ ) cu patru electroni).

Dacă celelalte condiții sînt neschimbate, energia electronilor  $\sigma$  este mai mică decît energia electronilor  $\pi$ , iar energia electronilor  $\pi$  mai mică

\* În cazul moleculei, electronii nu pot fi caracterizați univoc printr-un număr cuantic principal, însă în cazul unei valori date  $\lambda$  electronii pot fi descriși de funcții de undă diferite, care depind de coordonatele electronului, în afară de coordonata  $\varphi$ , care determină azimutul electronului în raport cu axa moleculei. De  $\varphi$  depinde funcția proprie a operatorului  $\hat{l}_z$  al proiecției momentului cinetic orbital pe axa moleculei, care are forma  $e^{\pm i\lambda\varphi}$ , vezi mai jos p. 869.

decît cea a electronilor  $\delta$ . De aceea mai întîi are loc completarea păturilor  $\sigma$ , apoi a păturilor  $\pi$  și, în sfîrșit, a păturilor  $\delta$ .

În stări moleculare normale sau slab excitate, de cele mai multe ori avem de-a face cu electroni  $\sigma$  și cu electroni  $\pi$ , de aceea analiza proprietăților lor prezintă un interes deosebit.

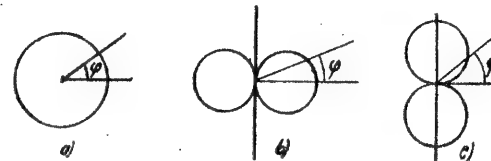


Fig. 24.3. — Distribuția densității electronice în funcție de unghiul  $\varphi$ : a — pentru un electron  $\sigma$ ; b, c — pentru un electron  $\pi$  (b — plan nodal vertical, c — plan nodal orizontal).

După cum electronii  $s$  din atomi ( $l = 0$ ) se bucură de o simetrie sferică, în mod analog electronii  $\sigma$  din molecule ( $\lambda = 0$ ) se bucură de o simetrie axială. În conformitate cu reprezentările intuitive, norul electronic al electronilor  $\sigma$  este distribuit în mod simetric în jurul axei moleculei; densitatea de sarcină nu depinde de unghiul  $\varphi$  — azimutul față de această axă (fig. 24.3 a). În virtutea simetriei axiale, starea  $\sigma$  este pozitivă.

Spre deosebire de electronii  $\sigma$ , electronii  $\pi$  nu prezintă simetrie axială, după cum în atomi electronii  $p$  nu se bucură de simetrie sferică. În conformitate cu reprezentările intuitive, norul electronic al electronilor  $\pi$  este distribuit în jurul axei în așa fel încît, într-un anumit plan care trece prin axă, densitatea lui se anulează (fig. 24.3 b,c). Starea  $\pi$ , dublu degenerată în raport cu semnul lui  $m_l$  ( $m_l = \pm \lambda = \pm 1$ ), prezintă un ansamblu de stări pozitive și negative (vezi § 24.2, p. 864).

Proprietățile descrise ale electronilor  $\sigma$  și  $\pi$  sînt destul de importante în studiul stărilor electronice nu numai ale moleculelor biatomice și poli-atomice liniare, ci și în cazul moleculelor poliatomice oarecare. În particular, de ele se leagă anumite proprietăți ale moleculelor, cum ar fi capacitatea de a efectua o rotație liberă a unor părți de moleculă în jurul diverselor legături.

În conformitate cu tratarea prin metodele mecanicii cuantice a unui anumit electron în câmpul axial simetric, în funcția lui de undă intervine factorul  $e^{\pm i\lambda\varphi}$ , care este o funcție proprie a operatorului  $\hat{l}_z$  a proiecției momentului cinetic orbital:

$$\psi_{\pm\lambda}(\varphi) = \psi_0 e^{\pm i\lambda\varphi}, \quad (24.23)$$

unde  $\psi_0$  nu depinde de  $\varphi$ .

Pentru starea  $\sigma$ ,  $\lambda = 0$  și  $\psi_{\lambda}(\varphi) = \psi_0$ , adică nu depinde de azimutul  $\varphi$ . De aici rezultă în particular că funcția de undă nu se modifică cu ocazia ogîndirii într-un plan care trece prin

axa moleculei (cu care ocazie  $\varphi$  își schimbă semnul), adică este pozitivă\*. Pătratul funcției de undă  $\psi^2$ , care determină, în conformitate cu reprezentările intuitive, densitatea norului electronic pentru starea  $\sigma$ , evident nu depinde de unghiul  $\varphi$ , fapt care conduce la situația reprezentată în figura 24.3 a.

Stările cu  $\lambda > 0$  sînt dublu degenerate, iar funcțiile de undă  $\psi_\lambda = \psi_0 e^{i\lambda\varphi}$  și  $\psi_{-\lambda} = \psi_0 e^{-i\lambda\varphi}$  sînt complex conjugate. Analog cu (24.13), putem introduce în locul lor

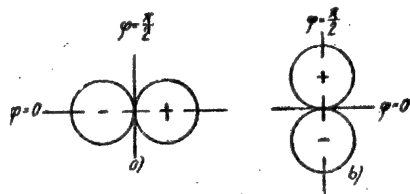


Fig. 24.4. — Dependenta unghiulară a funcțiilor de undă pentru un electron  $\pi$ : a — plan nodal vertical; b — plan nodal orizontal.

funcțiile de undă reale

$$\left. \begin{aligned} \psi_+ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_0 (e^{i\lambda\varphi} + e^{-i\lambda\varphi}) = \sqrt{2} \psi_0 \cos \lambda\varphi, \\ \psi_- &= \frac{1}{i\sqrt{2}} \psi_0 (e^{i\lambda\varphi} - e^{-i\lambda\varphi}) = \sqrt{2} \psi_0 \sin \lambda\varphi, \end{aligned} \right\} \quad (24.24)$$

care corespund unei anumite valori a lui  $\lambda$  (nu însă  $m_l = \pm \lambda$ ). Tocmai aceste funcții de undă reale sînt funcții *corecte* ale aproximației de ordin zero din calculul prin metodele mecanicii cuantice al legăturii chimice, cu luarea în considerare a interacțiunii electrostatice dintre electroni, în care energia de perturbare este reală.

Pătratul  $\psi^2$  este proporțional cu  $\cos^2 \lambda\varphi$ , ceea ce dă distribuția densității electronice reprezentată în figura 24.3 b. O distribuție analogă, rotită cu  $90^\circ$  și reprezentată în figura 24.3 c, se obține pentru  $\psi_-^2$ . Obținem plane în care  $\psi_+$  și  $\psi_-$  — se anulează; pentru  $\psi_+$  avem planul

$\varphi = \frac{\pi}{2}$ , iar pentru  $\psi_-$  planul  $\varphi = 0$ .

Dependenta unghiulară a funcțiilor de undă (24.24) înseși este reprezentată în figura 24.4. Pentru fiecare unghi s-a luat valoarea absolută  $\psi$ ; domeniul valorilor pozitive este notat cu semnul +, iar domeniul valorilor negative cu semnul -. Cu ocazia ogîndirii în planul  $\varphi = \frac{\pi}{2}$ ,  $\psi_+$  păstrează semnul, iar  $\psi_-$  îl schimbă; dimpotrivă, cu ocazia ogîndirii în planul  $\varphi = \frac{\pi}{2}$ ,  $\psi_+$  schimbă semnul, iar  $\psi_-$  îl păstrează. În felul acesta,  $\psi_+$  și  $\psi_-$  prezintă proprietăți de simetrie opuse în raport cu ogîndirea în aceste plane. Observăm că starea  $\pi$  prezintă într-adevăr un ansamblu de stări pozitive și negative. Același lucru este valabil și pentru stările cu  $\lambda > 1$ .

În cazul moleculelor liniare care prezintă un centru de simetrie, stările monoelectronice, ca și starea moleculei luată în ansamblu, pot fi împăr-

\* În cazul problemei *plurielelectronice*, acest raționament este inaplicabil stărilor  $\Sigma$ , deoarece în expresia  $\psi = \psi_0 e^{\pm i\lambda\varphi}$ ,  $\psi_0$  poate depinde de diferența  $\varphi_1 - \varphi_2$  a azimuturilor diversilor electroni care și schimbă semnul cu ocazia ogîndirii. Tocmai din această cauză, stările  $\Sigma$  ale moleculei luate în ansamblu ( $\Lambda = 0$ ) pot fi atât pozitive ( $\Sigma^+$ ), cît și negative ( $\Sigma^-$ ).

țite în stări pare ( $g$ ) și impare ( $u$ ). În felul acesta obținem stările

$$\left. \begin{aligned} \sigma_g, \pi_g, \delta_g, \varphi_g \dots \\ \sigma_u, \pi_u, \delta_u, \varphi_u \dots \end{aligned} \right\} \quad (24.25)$$

și în mod corespunzător putem vorbi despre electroni pari și impari.

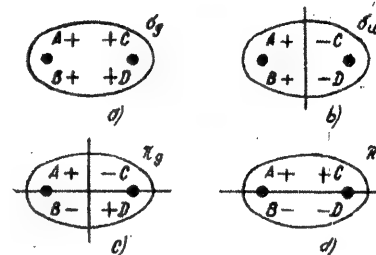


Fig. 24.5. — Proprietățile de simetrie în raport cu centrul pentru electronii moleculari; a — pentru un electron  $\sigma_g$ ; b — pentru un electron  $\sigma_u$ ; c — pentru un electron  $\pi_g$ ; d — pentru un electron  $\pi_u$ .

Pentru moleculele biatomice formate din doi atomi identici, electronii pari și impari cu o valoare dată a lui  $\lambda$  diferă substanțial după proprietățile lor. Pentru electronul  $\sigma_u$ , densitatea norului electronic se anulează în planul mediu care trece prin centrul moleculei și este perpendicular pe axa ei; pentru electroni  $\sigma_g$ , ea nu este nulă în acest plan (fig. 24.5 b, a). Aceasta înseamnă, în conformitate cu reprezentările intuitive, că în cel de-al doilea caz electronul, în mișcarea sa, se găsește mai frecvent între nuclee decît în primul caz. De multe ori, aflîndu-se între nuclee, electronii le atrag, favorizînd formarea legăturii chimice. Asemenea electroni se numesc *electroni de legătură*. Dacă, dimpotrivă, electronii se găsesc mai rar între nuclee, se manifestă repulsia acestora. Asemenea electroni împiedică formarea legăturii chimice; ei sînt denumiți *electroni de antilegătură*. În felul acesta, electronii  $\sigma_g$  sînt de legătură, iar electronii  $\sigma_u$  de antilegătură. Dimpotrivă, electronii  $\pi_g$  sînt de antilegătură, iar electronii  $\pi_u$  de legătură. Pentru primii, densitatea norului electronic se anulează în planul mediu, pentru ceilalți ea este diferită de zero în acest plan (fig. 24.5 c, d). În cazul electronilor  $\delta$ , ca și în cazul electronilor  $\sigma$ , electronii  $\delta_g$  sînt electroni de legătură, iar electronii  $\delta_u$  de antilegătură.

Existența unui plan nodal mediu între nuclee, în care densitatea electronică, adică probabilitatea de a întâlni un electron, se anulează, se stabilește cu ușurință analizînd simetria funcției de undă. În cazul stărilor  $\sigma$ , în puncte situate simetric față de axă (A și B din figura 24.5), funcția de undă are aceleași valori; în cazul stărilor  $\sigma_u$ , în punctele D și C, dispuse de cealaltă parte a centrului de simetrie la distanțe egale, ea are valori egale în valoare absolută, însă opuse ca semn, situație ce se poate realiza numai dacă funcția se anulează în planul mediu. În cazul stărilor  $\sigma_g$ , în punctele D și C funcția de undă are aceleași valori ca și în

punctele  $A$  și  $B$  și în planul mediu nu se anulează în mod obligatoriu. Pentru stările  $\pi$ , în punctele  $A$  și  $B$ , dispuse simetric față de planul nodal care trece prin nuclee (vezi fig. 24.4; în fig. 24.5  $c$ ,  $d$ , acest plan este ales orizontal), funcția de undă are semne diferite. În cazul stărilor  $\pi_g$ , ea are în punctul  $D$  aceeași valoare ca în punctul  $A$ , iar în punctul  $C$  aceeași valoare ca în punctul  $B$ ; prin urmare, în punctele  $A$  și  $C$  și în punctele  $B$  și  $D$  semnele funcției de undă sînt opuse și ea trebuie să se anuleze în planul mediu. Dimpotrivă, în cazul stărilor  $\pi_u$ , în punctele  $A$  și  $C$  și în punctele  $B$  și  $D$ , semnele funcției de undă sînt aceleași și ea nu se anulează în mod obligatoriu în planul mediu.

În cazul moleculelor biatomice formate din atomi identici și, prin urmare, avînd un centru de simetrie, sînt posibile, ca urmare a clasificării electronilor în pari și impari, pături electronice de tipul  $\sigma_g^2$  și  $\sigma_u^2$  pentru electroni  $\sigma$ , de tipul  $\pi_g^4$  și  $\pi_u^4$  pentru electroni  $\pi$ , de tipul  $\delta_g^4$  și  $\delta_u^4$  pentru electroni  $\delta$ , ș.a.m.d. Dacă celelalte condiții sînt aceleași, energia electronilor de legătură este mai mică decît energia celor de antilegătură și de aceea păturile  $\sigma_g^2$  trebuie să se completeze înaintea păturilor  $\sigma_u^2$ , iar păturile  $\pi_g^4$  înaintea păturilor  $\pi_u^4$ . Problema ordinii de completare a unor asemenea pături electronice va fi discutată mai în amănunt în § 24.8, o dată cu problema legăturii chimice din molecule constituite din doi atomi identici.

## § 24.5. STĂRILE POSIBILE ALE UNEI MOLECULE CU O CONFIGURAȚIE ELECTRONICĂ DATĂ

Analog configurației electronice a atomului, configurația electronică a moleculei se determină prin indicarea pentru fiecare specie de electroni echivalenți a numărului lor  $k_i$  și a valorii lui  $\lambda$ :

$$(a\sigma)^{k_1} (b\sigma)^{k_2} (c\pi)^{k_3} \dots, \quad (24.26)$$

unde  $a, b, c, \dots$  sînt simboluri care caracterizează diversele specii de electroni echivalenți și care înlocuiesc pentru moleculă numerele cuantice principale ale electronilor din atomi. Așa cum vom vedea mai jos (vezi § 24.6, p. 876), caracteristicile diverselor specii de electroni echivalenți din moleculă pot fi puse în corespondență univocă cu numerele cuantice ale electronilor din atomi.

Omitînd simbolurile  $a, b, c, \dots$ , în paragraful de față vom scrie configurația electronică sub forma  $\sigma^{k_1} \sigma^{k_2} \pi^{k_3} \dots$ . De exemplu,  $\sigma^2 \sigma \pi^3$  reprezintă o configurație formată din doi electroni echivalenți  $\sigma$  de aceeași specie, un electron  $\sigma$  de altă specie și trei electroni echivalenți  $\pi$ .

Tot astfel cum pentru o configurație electronică dată a atomului se pot găsi, în cazul cuplajului normal, termenii de multipleți posibili, adică valorile posibile  $L$  și  $S$ , pentru o configurație dată a unei molecule putem găsi valorile  $\Lambda$  și  $S$ , deci determina termenii de multipleți ai moleculei. În acest scop se însumează algebric toți  $\lambda_i$  pentru diverși electroni

$$\Lambda = |\pm \lambda_1 \pm \lambda_2 \pm \lambda_3 \pm \dots|. \quad (24.27)$$

Sumarea vectorială se înlocuiește prin cea algebrică, deoarece toate proiecțiile sînt orientate de-a lungul axei moleculei; așadar, trebuie avut

în vedere numai două orientări posibile de-a lungul axei. Compunerea momentelor de spin  $s_i$  ale diversilor electroni se face pe cale obișnuită și dă un spin rezultatînt întreg sau semiîntreg, după cum numărul electronilor este par sau impar (vezi § 9.2, p. 297).

Determinarea termenilor posibili nu prezintă dificultăți nici în cazul electronilor neechivalenți, cînd principiul lui Pauli este satisfăcut automat, nici în cazul electronilor echivalenți, cînd principiul menționat trebuie avut în vedere. În cazurile în care se obțin termeni  $\Sigma$ , trebuie determinat în plus dacă aceștia sînt termeni  $\Sigma^+$  sau  $\Sigma^-$ .

În cazul a doi electroni echivalenți, compunerea lui  $\lambda_1$  și  $\lambda_2$  dă  $\Lambda = \lambda_1 + \lambda_2$  și  $\Lambda = |\lambda_1 - \lambda_2|$ .

Pentru  $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda$  se obține starea cu  $\Lambda = \lambda_1 + \lambda_2 = 2\lambda$  și două stări cu  $\Lambda = 0$ , adică stări  $\Sigma$ ; una dintre aceste stări  $\Sigma$  este o stare  $\Sigma^+$ , iar cealaltă o stare  $\Sigma^-$ . Într-adevăr valorile posibile ale proiecției totale  $m_L = m_{\lambda_1} + m_{\lambda_2}$  sînt  $m_{\lambda_1} = \pm \lambda_1$ ,  $m_{\lambda_2} = \pm \lambda_2$

$$m_L = \lambda_1 + \lambda_2, \quad \lambda_1 - \lambda_2, \quad -\lambda_1 + \lambda_2, \quad -\lambda_1 - \lambda_2. \quad (24.28)$$

Prima și ultima corespund stării dublu degenerate cu  $\Lambda = \lambda_1 + \lambda_2$ , cea de-a doua și a treia stării dublu degenerate cu  $\Lambda = |\lambda_1 - \lambda_2|$  (vezi fig. 24.6 *a* pentru cazul  $\lambda_1 = 2, \lambda_2 = 1$ ). Pentru  $\lambda_1 = \lambda_2$ , valoarea  $\Lambda = 0$  se obține de două ori ( $-\lambda + \lambda = 0$  și  $\lambda + (-\lambda) = 0$ , vezi fig. 24.6 *b* pentru cazul  $\lambda_1 = \lambda_2 = 1$ ). Stările  $\Sigma$  sînt nedegenerate și una dintre ele este pozitivă ( $\Sigma^+$ ) iar cealaltă negativă ( $\Sigma^-$ ).

Dat fiind că spinul pentru doi electroni poate fi 0 sau 1, se obțin termeni de singleți și termeni de tripleți. Pentru o pătură completă, formată din doi electroni echivalenți (pătura  $\sigma^2$ ) sau din patru electroni echivalenți (păturile  $\pi^4, \delta^4, \phi^4, \dots$ ) în virtutea principiului lui Pauli se obține starea rezultatantă  $^1\Sigma$  ( $\Lambda = 0, S = 0$ ), care este o stare  $^1\Sigma^+$ . Într-adevăr, pentru  $\lambda_1 =$

$= \lambda_2 = 0$  avem pentru doi electroni  $m_{\lambda_1} = 0, m_{\lambda_2} = \frac{1}{2}$  și  $m_{\lambda_1} = 0, m_{\lambda_2} = -\frac{1}{2}$  și, prin urmare,  $m_L = m_{\lambda_1} + m_{\lambda_2} = 0, m_S = m_{s_1} + m_{s_2} = 0$ , adică  $\Lambda = 0, S = 0$ .

Pentru  $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda \neq 0$  avem pentru patru electroni:  $m_{\lambda_1} = \lambda, m_{\lambda_2} = \frac{1}{2}; m_{\lambda_1} = \lambda, m_{\lambda_2} = -\frac{1}{2}; m_{\lambda_1} = -\lambda, m_{\lambda_2} = \frac{1}{2}; m_{\lambda_1} = -\lambda, m_{\lambda_2} = -\frac{1}{2}$  și, prin urmare,  $m_L = m_{\lambda_1} + m_{\lambda_2} + m_{\lambda_3} + m_{\lambda_4} = 0$  și  $m_S = m_{s_1} + m_{s_2} + m_{s_3} + m_{s_4} = 0$ , adică din nou  $\Lambda = 0$  și  $S = 0$ .

Pozitivitatea termenului  $\Sigma$  pentru pătura  $\sigma^2$  rezultă din pozitivitatea funcțiilor de undă pentru electronii  $\sigma$ . Se poate arăta că termenul este pozitiv și pentru păturile  $\pi^4, \delta^4, \dots$

Pentru pături parțial completate, cazul unui singur electron este trivial; obținem termenii  $\sigma^2\Sigma^+, \pi^2\Pi, \delta^2\Delta$  ș.a.m.d. Pentru păturile  $\pi^3, \delta^3, \dots$ , din care lipsește un singur electron, se obține același rezultat ca în cazul unui singur electron. În sfîrșit, pentru pătura  $\pi^2$  se găsesc foarte ușor, în baza

principiului lui Pauli, termenii  $^1\Sigma$ ,  $^3\Sigma$ ,  $^1\Delta$ ; de observat că termenul  $^1\Sigma$  este pozitiv, iar termenul  $^3\Sigma$  negativ. Rezultate analoge se obțin și pentru pătura  $\delta^2$ .

Intr-adevăr, pentru doi electroni  $\pi$  echivalenți, pentru  $m_1 = m_2 = 1$ ,  $m_\Sigma = 2$  și pentru  $m_1 = m_2 = -1$ ,  $m_\Sigma = -2$ , adică pentru termenul

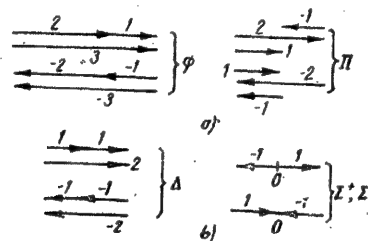


Fig. 24.6. — Compunerea proiecțiilor momentelor orbitale a doi electroni: a — pentru  $\lambda_1 \neq \lambda_2$  ( $\lambda_1 = 2, \lambda_2 = 1$ ); b — pentru  $\lambda_1 = \lambda_2$  ( $\lambda_1 = \lambda_2 = 1$ ).

$\Delta$  ( $\Lambda = 2$ ), în baza principiului lui Pauli proiecțiile spinilor electronilor trebuie să aibe semn opus  $m_{s_1} = -m_{s_2}$ , adică  $S = 0$   $\kappa = 2S + 1 = 1$  (termenul de singlet  $^1\Delta$ ). Pentru  $m_1 = 1, m_2 = -1$ , adică pentru termenul  $\Sigma$  ( $\Lambda = 0$ ), proiecțiile spinilor pot fi oarecare adică are loc o compunere vectorială a spinilor (vezi § 9.3, p. 304):  $S = 0, 1$ , prin urmare  $\kappa = 1, 3$ , și se obțin termenii  $^1\Sigma$  și  $^3\Sigma$ . Se poate arăta că primul este pozitiv, iar cel de-al doilea negativ.

Tabela 24.2

Termenii celor mai simple configurații electronice moleculare

Configurația electronică	Termeni	Configurația electronică	Termeni
$\sigma$	$^2\Sigma^+$	$\sigma\sigma$	$^1\Sigma^+, ^3\Sigma^+$
$\sigma^2$	$^1\Sigma^+$	$\sigma\sigma\sigma$	$^2\Sigma^+, ^2\Sigma^+, ^4\Sigma^+$
$\pi$	$^2\Pi$	$\sigma\pi$	$^1\Pi, ^3\Pi$
$\pi^2$	$^1\Sigma^+, ^3\Sigma^-, ^1\Delta$	$\sigma\sigma\pi$	$^2\Pi, ^2\Pi, ^4\Pi$
$\pi^3$	$^2\Pi(\bar{z})$	$\pi\pi$	$^1\Sigma^+, ^3\Sigma^+, ^1\Sigma^-, ^3\Sigma^-, ^1\Delta, ^3\Delta$
$\pi^4$	$^1\Sigma^+$	$\sigma\pi^2$	$^2\Sigma^+, ^2\Sigma^-, ^2\Delta, ^4\Sigma^-$
$\delta$	$^2\Delta$	$\sigma\delta$	$^1\Delta, ^3\Delta$
$\delta^2$	$^1\Sigma^+, ^3\Sigma^+, ^1\Gamma$	$\pi\delta$	$^1\Pi, ^3\Pi, ^1\Phi, ^3\Phi$
$\delta^3$	$^2\Delta(\bar{z})$	$\delta\delta$	$^1\Sigma^+, ^3\Sigma^+, ^1\Sigma^-, ^3\Sigma^-, ^1\Gamma, ^3\Gamma$
$\delta^4$	$^1\Sigma^+$	$\sigma\sigma\delta$	$^2\Delta, ^2\Delta, ^4\Delta$

Cu litera  $\bar{z}$  s-au notat termenii inversați

Demonstrarea faptului că pentru trei electroni echivalenți  $\pi$  se obține același rezultat ca pentru un singur electron  $\pi$  este analogă demonstrației identității termenilor pentru configurațiile  $p^6$  și  $p$  din § 9.3 (p. 302).

Termenii care se obțin pentru configurațiile cele mai simple, formate atât din electroni echivalenți, cât și din electroni neechivalenți, sînt prezentați în tabela 24.2.

Nu prezintă dificultăți determinarea termenilor posibili și pentru configurații mai complicate, adunînd pentru configurațiile inițiale proiecțiile  $\Lambda_1$  și  $\Lambda_2$  și spinii  $S_1$  și  $S_2$  pentru a obține proiecția totală  $\Lambda$  și spinul total  $S$ .

În cazul moleculelor care se bucură de un centru de simetrie, toți termenii configurației date sînt pari sau impari, după cum numărul electronilor impari ( $\sigma_u, \pi_u, \delta_u$ ) este par sau impar.

## § 24.6. STĂRILE ELECTRONICE ȘI LEGĂTURA CHIMICĂ ÎN IONUL MOLECULEI DE HIDROGEN

Pînă în prezent am analizat stările diversilor electroni din moleculă, indiferent din ce fel de atomi se formează moleculă și care sînt stările electronilor din acești atomi. Însă stările electronilor din moleculă se află într-o anumită corespondență cu stările electronilor din atomii constituenți. Mărinind pînă la infinit distanța dintre nucleele din moleculă, adică desfacînd moleculă în atomi, stările electronilor din moleculă trebuie să treacă în stările lor din atomi. Pe de altă parte, putem pune în corespondență stările electronilor din moleculă cu stările lor din atomul contopit, care se obține în cazul cînd distanța  $\rho$  dintre nuclee tinde spre zero. Dacă sarcinile nucleelor sînt  $Z_1$  și  $Z_2$ , un asemenea atom contopit va prezenta o sarcină  $Z = Z_1 + Z_2$ . Se înțelege că ultimul caz nu poate avea loc în realitate și o asemenea stabilire de corespondență între electronii din moleculă și stările lor din atomul contopit are un caracter formal; totuși, și o asemenea tratare este foarte utilă la rezolvarea unei serii de probleme.

Stările electronului din atomi separați și din atomul contopit pot fi tratate drept cazuri -limită ale stărilor electronului dintr-o moleculă biatomică, corespunzătoare valorilor distanței dintre nuclee  $\rho = \infty$  și  $\rho = 0$ .

În molecula cea mai simplă — ionul moleculei de hidrogen stările singurului electron pot fi puse în corespondență cu stările electronului din atomul de hidrogen care se obține cu ocazia despicării ionului  $H_2^+$  în H și  $H^+$  și cu stările ionului hidrogenoid (cu sarcina nucleului  $Z = 2$ , egală cu sarcina nucleului de heliu) care se obține în cazul contopirii în minte a protonilor. O asemenea stabilire de corespondență poate fi făcută riguros, deoarece problema nivelelor de energie ale ionului  $H_2^+$  se rezolvă riguros. Rezolvarea acestei probleme este deosebit de importantă din punctul de vedere al teoriei legăturii chimice: în ionul de  $H_2^+$  legătura chimică este realizată de unicul electron care interacționează cu ambele nuclee și rezultatele ce se obțin pot fi comparate cu rezultatele obținute în cazurile în care legătura se realizează prin doi sau mai mulți electroni, care interacționează atât cu nucleele, cât și între ei. O asemenea comparație permite relevarea rolului interacțiunii electronilor cu prilejul formării legăturii chimice, în particular, în cazul deo-

sebit de important al formării ei prin perechi de electroni, atât în molecula de hidrogen, cât și în molecule mai complicate, chimic stabile \*.

Să analizăm mai în amănunt stările electronice și legătura chimică pentru ionul moleculei de hidrogen [46], [87]. Pentru atomul contopit avem nivelele

$$H_2^+ \quad 1s; 2s, 2p; 3s, 3p, 3d; \dots \quad (24.29)$$

În câmpul axial simetric care se obține cu prilejul separării nucleului contopit în două, se cuantifică proiecția momentului cinetic orbital pe axa moleculei; de observat că nivelul cu  $n$  și  $l$  dați (pentru  $l \neq 0$ ) se despică, deoarece energia depinde de valoarea absolută a proiecției momentului orbital, adică de numărul cuantic  $\lambda$ .

Pentru electronii  $s$ , despicarea nu are loc și din nivelul  $ns$ ,  $m_l = \lambda = 0$  ia naștere un singur nivel  $\sigma$ , dublu degenerat ( $m_s = \pm \frac{1}{2}$ ). Acest nivel se notează de obicei  $ns \sigma$ , adică  $1s\sigma, 2s\sigma, 3s\sigma, \dots$  pentru  $n = 1, 2, 3, \dots$

Pentru electronii  $\pi$ , proiecția momentului orbital este  $m_l = 0, \pm 1$  și iau naștere nivelele  $\sigma$  ( $m_l = \lambda = 0$ ) și  $\pi$  ( $|m_l| = l = 1$ ) dublu și tetradegenerate respectiv. Aceste nivele se notează cu  $n p \sigma$  și  $n p \pi$ , adică  $2p\sigma, 2p\pi; 3p\sigma, 3p\pi, \dots$  în mod analog, pentru electronii  $nd$ , iau naștere nivelele  $nd\sigma, nd\pi$  și  $nd\delta$ , iar pentru electronii  $nf$  nivelele  $nf\sigma, nf\pi, nf\delta$  și  $nf\varphi$ . Suma gradelor de degenerescență  $2 + 4 + 4 + \dots$  ale nivelelor care se obțin este egală cu gradul de degenerescență  $2(2l + 1)$  al nivelului inițial  $nl$  al atomului contopit. Obținem următoarea schemă:

$$\left. \begin{array}{lll} 1s \rightarrow 1s\sigma & 2s \rightarrow 2s\sigma & 3s \rightarrow 3s\sigma & 4s \rightarrow 4s\sigma \\ 2p \rightarrow 2p\sigma, 2p\pi & 3p \rightarrow 3p\sigma, 3p\pi & 4p \rightarrow 4p\sigma, 4p\pi \\ 3d \rightarrow 3d\sigma, 3d\pi, 3d\delta & 4d \rightarrow 4d\sigma, 4d\pi, 4d\delta \\ 4f \rightarrow 4f\sigma, 4f\pi, 4f\delta, 4f\varphi \end{array} \right\} (24.30)$$

După cum arată calculul, cu ocazia despicării nivelului  $nl$ , nivelele care se obțin sînt cu atât mai profunde, cu cât  $\lambda$  este mai mic, adică nivelul  $nl\sigma$  este situat mai profund decît nivelul  $nl\pi$ , iar nivelul  $nl\pi$  mai profund decît nivelul  $nl\delta$ .

Menționăm că în cazul separării nucleului contopit în două nuclee identice se păstrează centrul de simetrie, de aceea se păstrează paritatea sau imparitatea nivelelor, adică nivelele care iau naștere din nivele  $s$  și  $d$  sînt pare, iar nivelele care iau naștere din nivele  $p$  și  $f$  impare.

În cazul unei distanțe mici între nuclee, diversele stări cuantice  $\sigma, \pi, \delta, \dots$  ale electronilor din moleculă pot fi caracterizate aproximativ prin indicarea numerelor cuantice  $n$  și  $l$  pentru atomul contopit. Această metodă poate fi aplicată și la o moleculă formată din doi atomi diferiți dacă distanța

\* Ionul moleculei de hidrogen este nestabil din punct de vedere chimic, deoarece poate capta ușor un electron, spre deosebire de molecula neutră de hidrogen, care este stabilă din punct de vedere chimic.

dintre nuclee este relativ mică sau dacă unul dintre nuclee prezintă o sarcină mult mai mică decît celălalt.

Un asemenea caz are loc pentru molecule biatomice ale hidrurilor. Hidrura, formată dintr-un atom cu sarcina nucleului  $Z$  și un atom de hidrogen, poate fi tratată drept un atom care conține  $Z + 1$  electroni și un nucleu cu sarcina  $Z + 1$ , împărțit într-un nucleu cu sarcina  $Z$  și un proton pătruns în această pătură electronică. Mai târziu (vezi § 24.9, p. 895) vom analiza mai în amănunt cazul hidrurilor.

Cu prilejul desfacerii ionului  $H_2^+$  în atomul neutru  $H$  și proton, pentru atomul  $H$  se obține de asemenea ansamblul de stări (24.29):  $1s; 2s; 2p; 3s, \dots$  În câmpul celui de-al doilea proton (fig. 24.7 a) se cuantifică, ca urmare a existenței simetriei axiale, proiecția momentului orbital al electronului, care capătă valorile  $\lambda = 0, 1, 2, \dots l$ . Obținem stările notate cu  $\lambda nl$ , de exemplu,  $\sigma 1s, \sigma 2p, \pi 2p$  ș.a.m.d. Suma gradelor de degenerescență ale tuturor stărilor  $\lambda nl$ ,  $\lambda = 0, 1, 2, \dots$ , pentru  $n$  și  $l$  dați, este egală, ca și în cazul atomului contopit, cu gradul de degenerescență al stării  $nl$  adică  $2(2l + 1)$ . În acest caz, însă, situația se complică prin aceea că stările care se obțin nu sînt singurele posibile și în același timp nu satisfac condițiile de simetrie în raport cu centrul moleculei, adică în raport cu punctul așezat la jumătatea distanței dintre protoni. Este necesar să avem în vedere posibilitatea separării ionului  $H_2^+$  în  $H^+$  și  $H$ , situație în care electronul nu este la primul proton, ci la cel de-al doilea (fig. 24.7 b). Dacă notăm primul și cel de-al doilea proton prin  $A$  și  $B$ , avem două ansambluri de stări:

$$\left. \begin{array}{l} \sigma 1s_A \sigma 2s_A \sigma 2p_A \pi 2p_A \sigma 3s_A \sigma 3p_A \pi 3p_A \sigma 3d_A \pi 3d_A \delta 3d_A \dots \\ \sigma 1s_B \sigma 2s_B \sigma 2p_B \pi 2p_B \sigma 3s_B \sigma 3p_B \pi 3p_B \sigma 3d_B \pi 3d_B \delta 3d_B \dots \end{array} \right\} (24.31)$$

În felul acesta obținem perechi de stări cu aceeași energie și diferind prin amplasarea electronului, care se poate găsi fie la protonul  $A$ , fie la protonul  $B$ . Din fiecare pereche de stări cu aceeași  $n$ ,  $l$  și  $\lambda$ , așa cum se poate arăta, iau naștere două stări: una pară, iar cealaltă impară, pe care le-am notat cu  $\lambda_o nl$  și  $\lambda_u nl$ . Obținem astfel stările \*

$$\left. \begin{array}{l} \sigma_o 1s \sigma_u 2s \sigma_o 2p \pi_u 2p \sigma_o 3s \sigma_u 3p \pi_o 3p \sigma_o 3d \pi_u 3d \delta_o 3d \dots \\ \sigma_u 1s \sigma_u 2s \sigma_u 2p \pi_u 2p \sigma_u 3s \sigma_u 3p \pi_u 3p \sigma_u 3d \pi_u 3d \delta_u 3d \dots \end{array} \right\} (24.32)$$

În conformitate cu proprietățile generale ale electronilor  $\sigma_o, \sigma_u, \pi_o, \pi_u, \dots$ , analizate în § 24.4 (vezi p. 871), ne putem aștepta ca electronii în stările  $\sigma_o, \pi_u, \delta_o, \dots$  să fie de legătură, iar în stările  $\sigma_u, \pi_o, \delta_u, \dots$  de antilegătură.

\* Spre deosebire de cazul stabilirii unei corespondențe cu atomul contopit, aici paritatea și imparitatea electronilor  $s, p, d, \dots$  nu joacă rol, deoarece poziția protonilor din moleculă nu coincide cu centrul de simetrie.

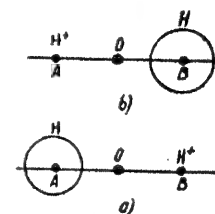


Fig. 24.7. — Formarea ionului molecular de hidrogen: a — din  $H + H^+$ ; b — din  $H^+ + H$ .



În conformitate cu aceasta, cu prilejul apropierii protonilor, energia electronului în primul caz trebuie să descrească în comparație cu energia lui din atomul de hidrogen, iar în al doilea caz să crească. Din fiecare stare  $nl$  a atomului de hidrogen se obțin, în conformitate cu (24.32), două stări. Ne putem aștepta ca una dintre ele se va caracteriza prin curba de atracție, iar cealaltă prin curba de repulsie.

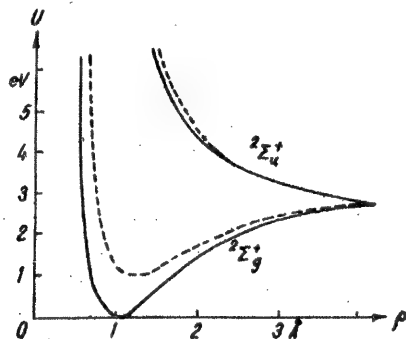


Fig. 24.8. — Curba de atracție și curba de repulsie pentru ionul  $H_2^+$ .

Într-adevăr, din starea fundamentală a atomului de hidrogen  $1s^2S_{1/2}$  rezultă, așa cum arată calculul riguros, starea stabilă  $\sigma_g 1s^2\Sigma_g^+$  care este o stare fundamentală a lui  $H_2^+$  cu o energie de disociere 2,65 eV, și o stare nestabilă  $\sigma_u 1s^2\Sigma_u^+$ . Curbele corespunzătoare de energie potențială — curba de atracție pentru prima stare și curba de repulsie pentru a doua stare — sînt reprezentate în figura 24.8. Valoarea teoretică a energiei de disociere (2,65 eV) coincide cu valoarea determinată experimental din energia moleculei  $H_2$  și din potențialele de ionizare pentru  $H$  și  $H_2$ . Din stările bicuantice ale atomului de hidrogen rezultă, de asemenea, stări stabile și nestabile ale ionului  $H_2^+$ , însă energia de disociere pentru stările stabile se obține considerabil mai mică decât energia de disociere a stării fundamentale și, ca atare, nu poate fi urmărită prin metode spectroscopice.

Existența moleculei stabile  $H_2^+$  demonstrează în mod intuitiv că este posibilă realizarea unei legături chimice monoelectronice de tip homeopolar datorită electronului molecular care se mișcă între nuclee și care face să se atragă aceste nuclee. Destul de importantă este cu acest prilej dependența dintre densitatea norului electronului molecular și proprietățile norului electronic al electronului atomic. Electronul atomic se poate afla în vecinătatea nucleului  $A$  sau al lui  $B$ . Densitatea norului electronic dintre nuclee, care determină tăria legăturii (vezi § 24.4, p. 871) se constată a fi cu atât mai mare, cu cât se suprapun mai mult norii electronici ai electronului corespunzător aflării lui în preajma nucleului  $A$  și în preajma nucleului  $B$ . În felul acesta, legătura cea mai stabilă se obține atunci cînd există o suprapu-

nerie maximă a norilor electronici, corespunzători aflării electronului la ambii atomi care formează legătura. Dacă, dimpotrivă, suprapunerea este mică, atunci legătura dintre atomi nu se poate realiza. Obținem un criteriu calitativ care caracterizează stabilirea legăturii chimice. Acest criteriu joacă un rol important în teoria valenței orientate din moleculele poliatomice, care va fi analizată în capitolul 26 (vezi p. 946).

Rezultatele expuse rezultă din dependența dintre funcțiile de undă ale stărilor moleculare  $\lambda_{nl}$  și  $\lambda_{nl}$  și funcțiile de undă corespunzătoare stărilor atomice  $n_{lA}$  și  $n_{lB}$ . Expresiile aproximative pentru funcțiile de undă moleculare pară  $\psi_{\lambda_{nl}}$  și impară  $\psi_{\lambda_{nl}}$  prin funcțiile de undă atomice  $\psi_{n_{lA}}$  și  $\psi_{n_{lB}}$  se obțin dacă se ia suma și diferența acestor funcții:

$$\left. \begin{aligned} \psi_{\lambda_{nl}} &= c (\psi_{n_{lA}} \pm \psi_{n_{lB}}), \\ \psi_{\lambda_{nl}} &= c (\psi_{n_{lA}} \mp \psi_{n_{lB}}). \end{aligned} \right\} \quad (24.33)$$

Semnul de deasupra se ia pentru stările  $\sigma$  și  $\delta$ , iar cel de dedesubt pentru stările  $\pi$ ;  $c$  este un factor de normare.

În virtutea simetriei problemei, valorile funcțiilor de undă atomice  $\psi_{n_{lA}}$  și  $\psi_{n_{lB}}$  în planul mediu sînt aceleași pînă la semn; dat fiind că funcția de undă este în general determinată pînă la un factor egal în valoare absolută cu unitatea, semnul se poate totdeauna alege în așa fel, încît valorile funcțiilor de undă în planul mediu să coincidă și ca semn. De exemplu, pentru starea  $s$ , funcția de undă depinde numai de distanța dintre electron și nucleu și, de-a lungul sferelor de rază  $r$ , are o valoare constantă (fig. 24.9 a); în planul mediu, pentru toate punctele  $r_A = r_B$  și  $r_A$  și  $r_B$  sînt distanțele electronului față de nucleele  $A$  și respectiv,  $B$ ), valorile  $\psi_{n_{lA}}(r_A)$  și  $\psi_{n_{lB}}(r_B)$  sînt aceleași.

Se poate verifica că în cazul suprapunerii funcțiilor de undă se obțin semnele indicate în (24.33). Cînd funcțiile de undă se suprapun cu semnul  $+$ , atunci, în cazul stărilor  $\sigma$  și  $\delta$  se obțin stări pare, iar în cazul stărilor  $\pi$  impare; dimpotrivă, cînd funcțiile de undă se suprapun cu semnul  $-$ , în primul caz se obțin stări impare, iar în cel de-al doilea pare. Pentru perechile de stări ( $\sigma_g 1s$ ,  $\sigma_u 1s$ ), ( $\sigma_g 2p$ ,  $\sigma_u 2p$ ) și ( $\pi_g 2p$ ,  $\pi_u 2p$ ), suprapunerea funcțiilor de undă este ilustrată de figura 24.9 a, b, c, d. Cu acest prilej, suprapunerea funcțiilor de undă  $\psi_{1s}$  ale stărilor  $s$  dă funcții de undă axial simetrice  $\psi_{\sigma_g 1s}$  și  $\psi_{\sigma_u 1s}$ , suprapunerea funcțiilor de undă  $\psi_{2p_z}$  ale stărilor  $p$  orientate de-a lungul axei moleculei  $z$  dă de asemenea funcții de undă axial simetrice  $\psi_{\sigma_g 2p}$  și  $\psi_{\sigma_u 2p}$ , iar suprapunerea funcțiilor de undă  $\psi_{2p_x}$  ale stărilor  $p$  orientate de-a lungul axei  $x$ , perpendiculară pe axa moleculei, dă funcțiile de undă  $\psi_{\pi_g 2p}$  și  $\psi_{\pi_u 2p}$ , care au un plan nodal care trece prin axa moleculei (planul  $yz$  din fig. 24.9 c). Făcînd comparația cu figura 24.5 (p. 871), constatăm că cu ocazia suprapunerii funcțiilor cu semnul plus avem stările  $\sigma_g$  și  $\pi_u$ , iar în cazul suprapunerii cu semnul minus avem stările  $\sigma_u$  și  $\pi_g$ . Menționăm că funcțiile  $\pi$  se pot obține atît cu ocazia suprapunerii funcțiilor de undă  $\psi_{2p_x}$ , orientate de-a lungul axei  $x$ , cît și cu ocazia suprapunerii funcțiilor de undă analoge  $\psi_{2p_y}$ , orientate de-a lungul axei  $y$ ; aceste funcții prezintă un plan nodal  $xz$  (fig. 24.9 d). Ca urmare obținem cîte două funcții  $\psi_{\pi_g}$  și  $\psi_{\pi_u}$  în locul unei funcții  $\psi_{\sigma_g}$  și al unei funcții  $\psi_{\sigma_u}$ , fapt care și conduce la dubla degenerare a

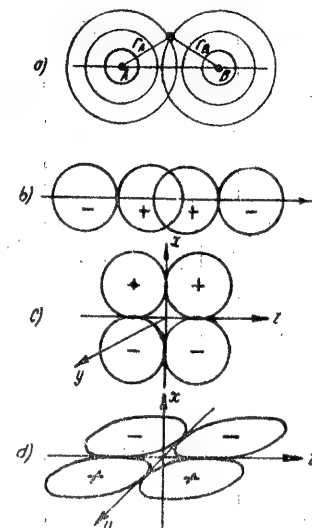


Fig. 24.9. — Suprapunerea funcțiilor de undă ale electronilor atomari: a — pentru electroni  $\sigma$ ; b — pentru electroni  $\sigma$ ; c, d — pentru electroni  $\pi$ .



stărilor  $\pi$ , dacă nu se ține seama de spin, și la cvadrupla degenerare a lor, dacă se ține seama de spin.

Funcțiile de undă (24.33) prezintă acea proprietate importantă conform căreia una dintre ele își păstrează semnul, iar cealaltă și-l schimbă cu ocazia permutării nucleelor identice, adică una este simetrică, iar cealaltă antisimetrică (vezi § 24.2, p. 863). Permutarea nucleelor identice (echivalentă rotației  $C_2$  cu  $180^\circ$  în jurul axei perpendiculare pe axa moleculei) conduce la înlocuirea în (24.33) a lui  $\psi_{n1A}$  prin  $\psi_{n1B}$  și invers; ca urmare, funcția de undă în cazul semnelor plus nu se schimbă, iar în cazul semnelor minus își schimbă semnul. În primul caz, funcția de undă  $\psi$  și densitatea electronică  $|\psi|^2$  sînt diferite de zero în planul mediu, iar în cel de-al doilea caz ele sînt egale cu zero; în mod corespunzător avem electroni de legătură și de antilegătură. Cu cît suprapunerea în planul mediu a funcțiilor de undă atomice este mai mare, cu atît sînt mai mari în cazul semnelor plus, densitatea electronică în planul mediu și cu atît mai intensă este acțiunea de legătură a electronilor  $\sigma_g$  și  $\pi_u$ . Funcțiile de undă riguroase ale electronului este acțiunea de legătură de funcțiile de undă aproximative (24.33), însă ele se bucură de aceeași similitudine diferă de funcțiile de undă aproximative (24.33); densitatea electronică metrie\*, păstrîndu-se proprietatea fundamentală a funcțiilor (24.33): densitatea electronică în planul mediu este diferită de zero pentru funcțiile simetrice și egală cu zero pentru cele antisimetrice. De aceea considerațiile calitative asupra suprapunerii funcțiilor de undă și a suprapunerii norilor electronici corespunzători, obținuți pentru funcțiile aproximative, trebuie să fie valabile și pentru cele riguroase.

Se poate obține dependența energiei stărilor simetrică și antisimetrică (prin urmare pară și impară) de distanța dintre nuclee, adică se pot găsi curbele corespunzătoare de energie potențială. Operatorul energiei este de forma

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \Delta + \frac{e^2}{\rho} - \frac{e^2}{r_A} - \frac{e^2}{r_B}, \quad (24.34)$$

unde  $e^2/\rho$  este energia de repulsie a nucleelor,  $-e^2/r_A$  energia de atracție a electronului de către nucleul  $A$ ,  $-e^2/r_B$  energia lui de atracție de către nucleul  $B$ , care depind în mod corespunzător de distanța dintre nuclee  $\rho$  și de distanțele  $r_A$  și  $r_B$  dintre electroni și nucleele  $A$  și  $B$  (fig. 24.10). Din forma operatorului energiei, care depinde numai de distanțele situate într-un singur plan, nu însă și de azimutul  $\phi$  al acestui plan față de axa moleculei, rezultă dintr-o dată că variabilele se separă și cu ocazia rezolvării ecuației unde

$$\hat{H} \psi(r_A, r_B, \varphi; \rho) = E(\rho) \psi(r_A, r_B, \varphi; \rho). \quad (24.35)$$

unde distanța  $\rho$  dintre nuclee intervine cu un parametru (vezi (17.68)), funcția de undă este de forma

$$\psi(r_A, r_B, \varphi; R) = \psi_0(r_A, r_B; \rho) \Phi(\varphi), \quad (24.36)$$

adică reprezintă produsul dintre funcția de undă  $\psi_0(r_A, r_B; \rho)$ , care depinde numai de coordonatele  $r_A$  și  $r_B$  și de parametrul  $\rho$ , și funcția de undă  $\Phi(\varphi)$ , care depinde numai de coordonata  $\varphi$ . Funcția  $\Phi(\varphi) = e^{\pm i\lambda\varphi}$  este o funcție proprie a operatorului  $\hat{L}_z$  a proiecției momentului orbital al electronului pe axa moleculei (vezi (24.23)).

Așa cum s-a menționat mai înainte (p. 875), pentru ionul  $H_2^+$  problema din mecanică cuantică se rezolvă riguros, însă ne vom mulțumi cu rezolvarea aproximativă a ecuației (24.35), rezolvare care poate fi extinsă și pentru cazul moleculelor formate din doi atomi identici.

În cazul unei distanțe dintre nuclee infinit mari, cînd electronul se găsește în vecinătatea nucleului  $A$  ( $\rho \rightarrow \infty$ ,  $r_B \rightarrow \infty$ ), obținem ecuația

$$\hat{H}_{0A} \psi_A = \left\{ -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \Delta - \frac{e^2}{r_A} \right\} \psi_A = E_0 \psi_A \quad (24.37)$$

\* În afară de paritate și imparitate ( $g$  și  $u$ ), simetrie și antisimetrie ( $s$  și  $a$ ), funcțiile de undă (24.33) sînt în conformitate cu (24.11), pozitive și negative (+ sau -); ele sînt fie ambele pozitive, fie ambele negative, în particular, în cazul stărilor  $\sigma$  ambele sînt pozitive (vezi fig. 24.9,  $a$  și  $b$ ); în acest caz funcția pară este simetrică, iar cea impară antisimetrică.

pentru funcția de undă  $\psi_A = \psi_{n1A}$ . În mod analog, în cazul cînd electronul se găsește în preajma nucleului  $B$  ( $\rho \rightarrow \infty$ ,  $r_A \rightarrow \infty$ ), obținem ecuația

$$\hat{H}_{0B} \psi_B = \left\{ -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \Delta - \frac{e^2}{r_B} \right\} \psi_B = E_0 \psi_B \quad (24.38)$$

pentru funcția de undă  $\psi_B = \psi_{n1B}$ . Alegînd drept  $\psi(r_A, r_B, \varphi; \rho)$  în aproximația de ordin zero combinațiile liniare ale funcțiilor  $\psi_A = \psi_{n1A}$  și  $\psi_B = \psi_{n1B}$  sub forma (24.33), putem găsi energia în prima aproximație, mediind operatorul energiei în raport cu funcțiile din aproximația de ordin zero. Obținem

$$E_1 = \int \psi \hat{H} \psi d\tau = c^2 \int (\psi_A \pm \psi_B) \hat{H} (\psi_A \pm \psi_B) d\tau, \quad (24.39)$$

unde  $d\tau$  este elementul de volum al integralei.

Constanta  $c$  din (24.33) se determină din condiția de normare (luăm funcțiile reale)

$$\int \psi^2 d\tau = c^2 \left( \int \psi_A^2 d\tau + \int \psi_B^2 d\tau \pm 2 \int \psi_A \psi_B d\tau \right) = 2c^2 (1 \pm S) = 1, \quad (24.40)$$

unde

$$S = \int \psi_A \psi_B d\tau \quad (24.41)$$

este *integrala de suprapunere*, diferită de zero în virtutea neortogonalității funcțiilor  $\psi_A$  și  $\psi_B$ , corespunzătoare aflării electronului la atomii diferiți (vezi fig. 24.7) și care depinde de suprapunerea acestor funcții. Din (24.40) rezultă că

$$c = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S)}}. \quad (24.42)$$

Calcularea energiei  $E_1$  după formula (24.39) cu luarea în considerare a relațiilor (24.34), (24.37), (24.38), (24.42) și (24.41) dă

$$\begin{aligned} E_1 &= \frac{1}{2(1 \pm S)} \int (\psi_A \pm \psi_B) \left\{ \left( \hat{T} + \frac{e^2}{\rho} - \frac{e^2}{r_A} \right) \psi_A - \frac{e^2}{r_B} \psi_A \pm \left( \hat{T} + \frac{e^2}{\rho} - \frac{e^2}{r_B} \right) \psi_B \mp \right. \\ &\quad \left. \mp \frac{e^2}{r_A} \psi_B \right\} d\tau = \frac{1}{2(1 \pm S)} \left[ 2 \left( E_0 + \frac{e^2}{\rho} \right) (1 + S) - \int \frac{e^2}{r_B} \psi_A^2 d\tau \mp \right. \\ &\quad \left. \mp \int \frac{e^2}{r_A} \psi_A \psi_B d\tau - \int \frac{e^2}{r_A} \psi_B^2 d\tau \mp \int \frac{e^2}{r_B} \psi_B \psi_A d\tau \right], \end{aligned} \quad (24.43)$$

de unde

$$E_1 = E_0 + \frac{e^2}{\rho} + \frac{K \pm C}{1 \pm S}, \quad (24.44)$$

unde

$$K = - \int \frac{e^2}{r_B} \psi_A^2 d\tau = - \int \frac{e^2}{r_A} \psi_B^2 d\tau \quad (24.45)$$

și

$$C = - \int \frac{e^2}{r_A} \psi_A \psi_B d\tau = - \int \frac{e^2}{r_B} \psi_B \psi_A d\tau. \quad (24.46)$$

Aici  $K$  este *integrala coulombiană*, care determină valoarea medie a energiei de atracție a electronului de către celălalt nucleu, iar  $C$  așa-zisa *integrală de rezonanță*. Integrala de rezonanță



Fig. 24.10. — Distanțele dintre particule în ionul molecular de hidrogen.

este negativă, și în valoare absolută este cu atât mai mare cu cât suprapunerea funcțiilor de undă  $\psi_A$  și  $\psi_B$  este mai mare. Pentru starea simetrică, energia este

$$E_{1s} = E_0 + \frac{e^2}{\rho} + \frac{K}{1+S} + \frac{C}{1+S}, \quad (24.47)$$

iar pentru cea antisimetrică

$$E_{1a} = E_0 + \frac{e^2}{\rho} + \frac{K}{1-S} - \frac{C}{1-S}. \quad (24.48)$$

O dată cu micșorarea distanței dintre nuclee crește suprapunerea funcțiilor de undă  $\psi_A$  și  $\psi_B$ , integrala de rezonanță crește în valoare absolută și condiționează micșorarea energiei stării simetrice și creșterea energiei stării antisimetrice, ceea ce conduce la apariția curbei de atracție în primul caz și a curbei de repulsie în al doilea caz. Curbele calculate după metoda descrisă pentru stările ionului  $H_2^+$  și care se obțin din starea fundamentală a atomului de hidrogen, sînt arătate în figura 24.8 punctat (p. 878); pentru starea stabilă  $^2\Sigma_g^+$ , care este o stare fundamentală a ionului  $H_2^+$ , energia de disociere se constată a fi egală cu 1,7 eV în loc de 2,65 eV, iar distanța de echilibru constituie 1,30 Å în loc de 1,06 Å, ceea ce se datorește caracterului aproximativ al calculului. Deși nu se obține o concordanță cantitativă, din punct de vedere calitativ imaginea este cât se poate de corectă și dovedește aplicabilitatea metodei descrise pentru lămurirea naturii legăturii chimice.

## § 24.7. STĂRILE ELECTRONICE ȘI LEGĂTURA CHIMICĂ ÎN MOLECULA DE HIDROGEN

Molecula de hidrogen, al cărui spectru prezintă un mare interes ca atare\*, reprezintă cea mai simplă moleculă în care legătura se realizează prin intermediul a doi electroni. În afară de interacțiunea electronilor cu protonii, un rol esențial îl joacă și interacțiunea electronilor dintre ei, repulsia lor reciprocă. Existența interacțiunii dintre electroni reprezintă deosebirea caracteristică a moleculei  $H_2$  și a tuturor celorlalte molecule mai complicate de molecula  $H_2^+$ , tratată în paragraful precedent.

Problema privind molecula de hidrogen poate fi rezolvată cu o mare precizie prin metodele mecanicii cuantice; în cursul rezolvării sînt luate în considerare toate interacțiunile din moleculă. Pentru stările  $^1\Sigma_g^+$  și  $^3\Sigma_g^+$  care rezultă din doi atomi de hidrogen aflați în stare fundamentală (vezi § 24.3 mai ales sfîrșitul lui), pot fi calculate curbele corespunzătoare de atracție și de repulsie reprezentate în figura 24.11; de asemenea se poate determina teoretic valoarea energiei de disociere, care coincide cu valorile găsite experimental. Din punctul de vedere al studiului stabilității stărilor electronice și a legăturii chimice în molecule mai complicate, pentru noi prezintă un interes deosebit aplicarea metodelor aproximative de tratare a problemei legăturii chimice din mecanica cuantică. Aceste metode sînt aplicabile atît la molecula de hidrogen, cît și la molecule mai complicate, biatomice și poli-atomice, permițînd să se explice, pe baza reprezentărilor cuantice, natura legăturii chimice homeopolare.

\* Spectrului acestei molecule îi este consacrată chiar o monografie de către Richardson [52].

Problema privind legătura chimică poate fi tratată în două moduri diferite și în mod corespunzător se utilizează în general două metode aproximative pentru calculul legăturii chimice.

Prima tratare se bazează pe analiza electronilor moleculari și a păturilor electronice moleculare formate de ei. În acest caz, mai întîi se caracterizează starea fiecărui electron în parte, iar apoi se ia în considerare interacțiunea dintre electroni\*. Metoda în cauză, aplicată pentru prima oară de către Mulliken și Hund, iar apoi dezvoltată de Herzberg și Lenard-Jones, poartă denumirea de metoda *orbiteilor moleculare* sau a *orbitalilor moleculari* (*orbitals*) și se notează de multe ori pe scurt ca metoda MO\*\*.

Termenul orbital se utilizează dacă se evită utilizarea termenului „orbită” pentru electron; prin orbital se înțelege funcția de undă a electronului molecular într-o anumită stare. Funcțiile de undă monoelectronice moleculare în metoda orbitalilor moleculari se pot determina direct pentru moleculă sau se pot construi din funcțiile de undă atomice ale electronilor atomici care formează molecula, vezi (24.33); în ultimul caz se utilizează frecvent notația LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*), combinațiile liniare ale orbitalilor atomici.

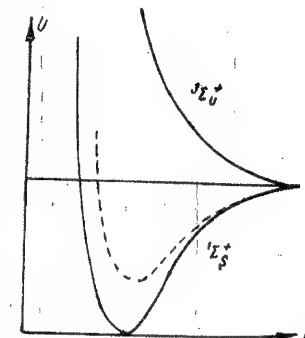


Fig. 24.11. — Curba de atracție și curba de repulsie pentru molecula de hidrogen.

A doua tratare se bazează pe analiza interacțiunilor dintre doi electroni care aparțin atomilor ce formează legătura chimică și realizează legătura în cauză. Pentru acești electroni care aparțin la atomi diferiți, se ține seama concomitent de interacțiunea fiecărui electron cu celălalt nucleu, cum și de interacțiunea dintre electroni. Doi electroni analizați cu spini orientați antiparalel formează o pereche electronică, care realizează o legătură simplă (sau unitară). Această metodă, utilizată pentru prima oară de către Heitler și London la molecula de hidrogen și dezvoltată apoi pentru molecule poliatomice de către Slater și Pauling, poartă denumirea de metoda perechilor electronice, sau metoda legăturilor de valență, fiind notată pentru prescurtare cu VB\*\*\*.

În metoda legăturilor de valență, din funcțiile de undă ale electronilor atomilor care formează legătura se construiește imediat funcția de undă aproximativă pentru perechea de electroni.

Metoda orbitalilor moleculari și metoda perechilor electronice reprezintă două aproximații diferite în teoria legăturii chimice, care, într-o serie de cazuri, conduc la rezultate finale identice. În alte cazuri, una dintre metode permite obținerea comodă a rezultatelor pe care cealaltă metodă nu le

\* Luarea în considerare parțială a acestei interacțiuni poate fi efectuată în principiu după metoda cîmpului self-consistent, analizînd mișcarea electronului molecular în cîmpul celorlalți electroni, după cum se procedează în mod analog la calculul atomilor (vezi § 7.1, p. 236).

\*\* MO method — metoda orbitalilor moleculari (*Molecular Orbitals*).

\*\*\* VB method — metoda legăturilor de valență (*Valence Bonds*).

poate oferi sau le oferă, însă cu anumite dificultăți. În metoda perechilor electronice, formarea legăturii chimice de către doi electroni se găsește chiar la temelia metodei; în metoda orbitalilor moleculari, același rezultat se obține datorită existenței a doi electroni moleculari echivalenți, de exemplu  $\sigma^2$  și  $\pi^2$ . În același timp, în cazul păturii  $\sigma^2$ , în virtutea principiului lui Pauli, se produce automat compensarea spinilor (pătura  $\sigma^2$  dă starea  $^1\Sigma$ , vezi: tabela 24.2, p. 874), ca și pentru metoda perechilor electronice\*; în cazul însă a doi electroni  $\pi^2$  sau  $\delta^2$ , o asemenea compensare nu este obligatorie, și aceasta deosebește metoda orbitalilor electronice de metoda perechilor electronice. Deosebirea esențială dintre aceste metode constă în aceea că metoda perechilor electronice este în general neaplicabilă la cazul cel mai simplu, al legăturii monolectronice (de asemenea și la cazurile de legături realizate prin orice număr impar de electroni), explicabilă în mod natural pe baza metodei orbitalilor moleculari (vezi calculul legăturii chimice la ionul  $H_2^+$ , tratat în paragraful precedent). Însă metoda perechilor electronice prezintă avantajul că ține seama chiar de la început de interacțiunea dintre electroni.

Trebuie subliniat că această interacțiune se ia în considerare nu numai direct, cu ocazia calculului energiei moleculei, dar și indirect, datorită faptului că se elimină automat posibilitatea aflării simultane a ambilor electroni în preajma aceluiași atom. La aplicarea metodei orbitalilor moleculari, ambii electroni se pot găsi în preajma unuia dintre atomi (vezi mai jos formula (24.50)), însă repulsia dintre electroni trebuie să reducă considerabil probabilitatea realizării acestei situații (în conformitate cu metoda Heitler și London, probabilitatea găsirii simultane a ambilor electroni în preajma unuia dintre atomi este nulă).

Să analizăm aplicarea ambelor metode la molecula de hidrogen, considerând că atomii inițiali de hidrogen se găsesc în starea 1 s.

După metoda orbitalilor moleculari, starea fundamentală a moleculei se obține atunci când doi electroni completează pătura moleculară  $\sigma$ , 1s, în care, la ionul  $H_2^+$  în starea fundamentală, există un singur electron. Configurației  $(\sigma, 1s)^2$  îi corespunde starea  $^1\Sigma_g^+$ , care și este starea fundamentală a moleculei de hidrogen. Energia de disociere a moleculei în starea  $^1\Sigma_g^+$  este determinată de acțiunea de legătură a ambilor electroni  $\sigma$ , 1s. Faptul că această energie, avînd valoarea 4,75 eV\*\*, depășește cu mai puțin decît de două ori energia de disociere a ionului  $H_2^+$ , egală cu 2,65 eV, se explică calitativ prin repulsia reciprocă a electronilor care reduce stabilitatea legăturii. Cauza formării legăturii chimice la molecula  $H_2$ , ca și la ionul  $H_2^+$ , este atracția nucleelor de către electronii care se mișcă între ei. Este incorect să se considere (așa cum se face uneori) că pentru formarea legăturii este esențială interacțiunea dintre electroni. Această interacțiune reduce stabilitatea legăturii. Participarea la formarea legăturii a doi electroni cu aceleași caracteristici constituie rezultatul acțiunii principiului lui Pauli, care admite existența a doi electroni echivalenți, iar în cazul electronilor  $\sigma$  numai a doi.

\* În cazul metodei legăturilor de valență, compensarea spinilor pentru perechea electronică se produce de asemenea în virtutea principiului lui Pauli.

\*\* Energia de disociere  $D_0$  este egală cu 4,48 eV, iar energia  $D_e = D_0 + \frac{1}{2} v_0 \left(1 - \frac{1}{2} x_e\right) = 4,75 \text{ eV}$  (vezi (20.92)).

Funcția de undă aproximativă pentru starea  $(\sigma, 1s)^2 \ ^1\Sigma_g^+$  a moleculei  $H_2$ , care reprezintă produsul funcțiilor de undă ale diversilor electroni în conformitate cu (24.33), este de forma

$$\psi = \psi_{\sigma, 1s}(1) \psi_{\sigma, 1s}(2) = c^2 (\psi_A(1) + \psi_B(1)) (\psi_A(2) + \psi_B(2)), \quad (24.49)$$

unde argumentele 1 și 2 din paranteze se referă la coordonatele primului și celui de-al doilea electron, iar  $\psi_A(1) = \psi_{1sA}(1)$ ,  $\psi_B(1) = \psi_{1sB}(1)$ . Funcția de undă (24.49) poate fi scrisă sub forma

$$\psi = c^2 [\psi_A(1) \psi_B(2) + \psi_B(1) \psi_A(2) + \psi_A(1) \psi_A(2) + \psi_B(1) \psi_B(2)]. \quad (24.50)$$

Primii doi termeni corespund găsirii electronilor la nuclee diferite: fie a primului la nucleul A, și a celui de-al doilea la nucleul B, fie, invers, a primului la nucleul B și a celui de-al doilea la nucleul A. Ultimii doi termeni corespund găsirii ambilor electroni la același nucleu: la nucleul A sau la nucleul B; din această cauză, acești termeni pot fi denumiți *ionici*. Probabilitatea de a afla electronii în vecinătatea unui nucleu se constată a fi aceeași ca și cea de a-i afla la nuclee diferite\*. Repulsia dintre electroni trebuie să reducă această probabilitate (vezi mai sus, p. 884), adică coeficienții termenilor ionici din (24.50) au valori mărite.

În cazul metodei perechilor de electroni, aplicată pentru prima oară, așa cum s-a menționat mai sus, de către Heitler și London tocmai la molecula de hidrogen, drept stare inițială se consideră starea sistemului în care în preajma fiecărui nucleu se găsește cîte un electron. Pentru o asemenea stare, în cazul cînd distanța dintre atomi tinde spre infinit, corespunde energia  $2E_0$ , unde  $E_0$  este energia atomului de hidrogen în starea 1 s. O astfel de stare poate fi realizată pe două căi: fie primul electron se găsește în preajma nucleului A, iar cel de-al doilea în preajma nucleului B (prima cale), fie, invers, al doilea electron se găsește în preajma nucleului A, iar primul în preajma nucleului B (a doua cale). Aceste două stări nu satisfac însă condițiile de simetrie în raport cu permutarea electronilor. Starea sistemului în ansamblu trebuie să fie simetrică sau antisimetrică în raport cu permutarea electronilor (vezi p. 87\*\*), iar în cazul permutării electronilor prima stare trece în a doua, iar a doua în prima. În felul acesta avem două stări cu aceeași energie, care diferă prin așezarea electronilor în preajma nucleelor A și B, analog cazului ionului  $H_2^+$  (vezi p. 877). Aici apar de asemenea două stări noi: una este simetrică, cealaltă antisimetrică în raport cu permutarea electronilor. Un calcul aproximativ arată că, la luarea în considerare a interacțiunilor dintre nuclee, a electronilor cu alte nuclee și a electronilor între ei, energia  $E_s$  a stării simetrice se micșorează o dată cu micșorarea distanței dintre nuclee, iar energia  $E_a$  a stării antisimetrice crește în acest caz. În primul caz obținem o curbă de atracție, iar în cel de-al doilea o curbă de repulsie, în conformitate cu figura 24.11, care arată rezultatele calculului riguros. Se poate de asemenea arăta că prima stare este o stare de singlet,  $^1\Sigma_g$ , iar cea de-a doua o stare de triplet,  $^3\Sigma_g^+$ . În felul acesta, metoda Heitler-

\* După cum se știe, dacă starea  $\psi$  este o suprapunere a stărilor  $\psi_i$ ,  $\psi = \sum_i c_i \psi_i$ , probabilitatea de a afla sistemul în starea  $\psi_i$  este proporțională cu  $|c_i|^2$ . În cazul de față, toți  $c_i$  sînt egali.

\*\* Vezi de asemenea § 10.2, p. 334. Aici este vorba de permutarea coordonatelor spațiale ale electronilor și de aceea funcția de undă poate fi atât antisimetrică, cît și simetrică. Doar la luarea în considerare a spinului ea este obligatoriu antisimetrică (vezi p. 335 și urm., de asemenea p. 888).

London conduce la rezultate corecte, dînd dintr-o dată atît curba de atracție cît și curba de repulsie.

În metoda orbitalilor moleculari, inițiale sînt stările monoelectronice  $\sigma_g 1s$  și  $\sigma_u 1s$  și, în afară de starea discutată  $(\sigma_g 1s)^2 {}^1\Sigma_g^+$ , sînt posibile și stările  $(\sigma_g 1s)(\sigma_u 1s) {}^3\Sigma_u^+$ ,  $(\sigma_g 1s)(\sigma_u 1s) {}^1\Sigma_u^+$  și  $(\sigma_u 1s)^2 {}^3\Sigma_g^+$ . Un studiu special arată că ultimele două stări rezultă din stările ionice  $H^- + H^+$  și  $H^+ + H^-$ . Starea  $(\sigma_g 1s)(\sigma_u 1s) {}^3\Sigma_u^+$  nu este stabilă și se obține astfel un acord cu concluziile metodei lui Heitler-London, care conduce dintr-o dată la acest rezultat.

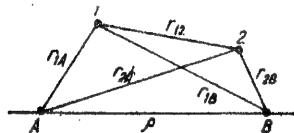


Fig. 24.12. — Distanțele dintre particule în molecula de hidrogen.

Una dintre consecințele importante ale rezolvării problemei după metoda perechilor electronice constă în aceea că stabilitatea legăturii este cu atît mai mare, cu cît norii electronici ai electronilor atomici se suprapun mai mult. Acest rezultat concordă cu rezultatul ce se obține după metoda orbitalilor moleculari, în ciuda faptului că aici dependența energiei stărilor electronice de distanța dintre nuclee este întrucîtva diferită. Se constată că criteriul suprapunerii norilor electronici, care caracterizează stabilitatea legăturii, este comun pentru amîndouă metodele aproximative.

Să analizăm mai în amănunt rezolvarea problemei moleculei de hidrogen după metoda Heitler-London [327].

Operatorul energiei are o formă analogă cu (24.34) :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta_2 + \frac{e^2}{\rho} - \frac{e^2}{r_{1A}} - \frac{e^2}{r_{1B}} - \frac{e^2}{r_{2A}} - \frac{e^2}{r_{2B}} + \frac{e^2}{r_{12}}, \quad (24.51)$$

unde  $r_{1A}$ ,  $r_{1B}$ ,  $r_{2A}$ ,  $r_{2B}$  sînt distanțele dintre primul și cel de-al doilea electron și nucleele respective, iar  $r_{12}$  distanța dintre electroni (fig. 24.12). Deosebirea fundamentală față de (24.34) constă în aceea că aici se adaugă energia de repulsie a electronilor  $e^2/r_{12}$ . Căutăm soluția ecuației

$$\hat{H} \psi(1, 2) = E(\rho) \psi(1, 2), \quad (24.52)$$

unde funcția de undă  $\psi(1, 2)$  depinde de coordonatele primului și celui de-al doilea electron și de distanța dintre nuclee (aceasta din urmă fiind un parametru). În cazul în care distanța dintre nuclee tinde spre infinit, dacă primul electron se găsește în preajma nucleului A, iar cel de-al doilea în preajma nucleului B ( $\rho \rightarrow \infty$ ,  $r_{1B} \rightarrow \infty$ ,  $r_{2A} \rightarrow \infty$ ,  $r_{12} \rightarrow \infty$ ), obținem ecuația

$$\begin{aligned} (\hat{H}_{OA} + \hat{H}_{OB}) \psi_0(1, 2) &= \left\{ \left( -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta_1 - \frac{e^2}{r_{1A}} \right) + \right. \\ &\left. + \left( -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta_2 - \frac{e^2}{r_{2B}} \right) \right\} \psi_0(1, 2) = E(\infty) \psi_0(1, 2), \end{aligned} \quad (24.53)$$

în care variabilele se separă. Soluția lui (24.53) este funcția

$$\psi_0(1, 2) = \psi_A(1) \psi_B(2), \quad (24.54)$$

unde  $\psi_A(1)$  și  $\psi_B(2)$  sînt soluțiile ecuațiilor (24.37) și (24.38); de observat că  $\psi_A$  depinde de coordonatele primului electron, iar  $\psi_B$  de coordonatele celui de-al doilea;  $E(\infty) = 2E_0$ . Dacă

cel de-al doilea electron se găsește în preajma nucleului A, iar primul în preajma nucleului B, atunci pentru  $\rho \rightarrow \infty$  se obține o ecuație analogă, a cărei soluție este funcția

$$\psi_0(2, 1) = \psi_A(2) \psi_B(1). \quad (24.55)$$

Suma și diferența funcțiilor (24.54) și (24.55) satisfac condițiile de simetrie în raport cu permutarea electronilor :

$$\left. \begin{aligned} \psi_s &= c(\psi_A(1) \psi_B(2) + \psi_A(2) \psi_B(1)), \\ \psi_a &= c(\psi_A(1) \psi_B(2) - \psi_A(2) \psi_B(1)). \end{aligned} \right\} \quad (24.56)$$

Cu ocazia permutării electronilor, funcția  $\psi_s$  nu-și schimbă semnul, adică este simetrică, iar funcția  $\psi_a$  schimbă semnul, adică este antisimetrică. Aceste funcții sînt funcții corecte ale aproximației de ordin zero. În prima aproximație energia se obține, ca și în cazul ionului  $H_2^+$ , prin medierea operatorului  $\hat{H}$  după funcțiile aproximației de zero

$$E_1 = \int \psi \hat{H} \psi d\tau = c^2 \int (\psi_A(1) \psi_B(2) \pm \psi_A(2) \psi_B(1)) \hat{H} (\psi_A(1) \psi_B(2) \pm \psi_A(2) \psi_B(1)) d\tau, \quad (24.57)$$

unde  $d\tau$  este elementul de volum al integrării, care acum se face în raport cu coordonatele ambilor electroni ( $d\tau = d\tau_1 d\tau_2$  unde  $d\tau_1$  și  $d\tau_2$  se referă la primul și cel de-al doilea electron). Constanta  $c$  din (24.57) se determină din condiția de normare

$$\begin{aligned} \int \psi^2 d\tau &= c^2 \left[ \int \psi_A^2(1) d\tau_1 \int \psi_B^2(2) d\tau_2 + \int \psi_A^2(2) d\tau_2 \int \psi_B^2(1) d\tau_1 \pm \right. \\ &\left. \pm 2 \int \psi_A(1) \psi_B(1) d\tau_1 \int \psi_A(2) \psi_B(2) d\tau_2 \right] = 2c^2 [1 \pm S^2] = 1, \end{aligned} \quad (24.58)$$

unde  $S$  este integrala de suprapunere (24.41), aceeași ca pentru ionul  $H_2^+$ , și, prin urmare, are valoarea

$$c = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S^2)}}. \quad (24.59)$$

Calcularea energiei  $E_1$  după formula (24.57), cu luarea în considerare a (24.51), (24.37), (24.38), (24.59) și (24.41), dă

$$\begin{aligned} E_1 &= \frac{1}{2(1 \pm S^2)} \int [\psi_A(1) \psi_B(2) \pm \psi_A(2) \psi_B(1)] \left\{ \psi_B(2) \left[ \hat{T}_1 - \frac{e^2}{r_{1A}} \right] \psi_A(1) + \right. \\ &+ \psi_A(1) \left[ \hat{T}_2 - \frac{e^2}{r_{2B}} \right] \psi_B(2) + \left( \frac{e^2}{\rho} - \frac{e^2}{r_{1B}} - \frac{e^2}{r_{2A}} + \frac{e^2}{r_{12}} \right) \psi_A(1) \psi_B(2) \pm \\ &\pm \psi_A(2) \left[ \hat{T}_1 - \frac{e^2}{r_{1B}} \right] \psi_B(1) \pm \psi_B(1) \left[ \hat{T}_2 - \frac{e^2}{r_{2A}} \right] \psi_A(2) \pm \\ &\pm \left( \frac{e^2}{\rho} - \frac{e^2}{r_{1A}} - \frac{e^2}{r_{2B}} + \frac{e^2}{r_{12}} \right) \psi_A(2) \psi_B(1) \left. \right\} d\tau_1 d\tau_2 = \frac{1}{2(1 \pm S^2)} \left\{ 2 \cdot 2 E_0 (1 \pm S^2) + \right. \\ &+ 2 \int \psi_A^2(1) \psi_B^2(2) \left( \frac{e^2}{\rho} - \frac{e^2}{r_{1B}} - \frac{e^2}{r_{2A}} + \frac{e^2}{r_{12}} \right) d\tau_1 d\tau_2 \pm \\ &\pm 2 \int \psi_A(1) \psi_B(1) \psi_A(2) \psi_B(2) \left( \frac{e^2}{\rho} - \frac{e^2}{r_{1B}} - \frac{e^2}{r_{2A}} + \frac{e^2}{r_{12}} \right) d\tau_1 d\tau_2 \left. \right\}, \end{aligned} \quad (24.60)$$

de unde

$$E_1 = 2E_0 + \frac{K \pm A}{1 \pm S^2}, \quad (24.61)$$

unde

$$K = \int \psi_A^2(1) \psi_B^2(2) \left( \frac{e^2}{\rho} - \frac{e^2}{r_{1B}} - \frac{e^2}{r_{2A}} + \frac{e^2}{r_{12}} \right) d\tau_1 d\tau_2 \quad (24.62)$$

și

$$A = \int \psi_A(1) \psi_B(1) \psi_A(2) \psi_B(2) \left( \frac{e^2}{\rho} - \frac{e^2}{r_{1B}} - \frac{e^2}{r_{2A}} + \frac{e^2}{r_{12}} \right) d\tau_1 d\tau_2. \quad (24.63)$$

Aici  $K$  este integrala coulombiană, care dă valoarea medie a interacțiunii electrostatice a atomilor, iar  $A$  așa-zisa *integrală de schimb*, care, ca și integrala de rezonanță (24.46), este cu atât mai mare în valoare absolută, cu cât suprapunerea funcțiilor de undă  $\psi_A$  și  $\psi_B$  este mai mare. După cum arată calculul, integrala de schimb este negativă. De aceea energia stării simetrice

$$E_{1s} = 2E_0 + \frac{K}{1 + S^2} + \frac{A}{1 + S^2} \quad (24.64)$$

se constată a fi mai mică decât energia stării antisimetrice

$$E_{1a} = 2E_0 + \frac{K}{1 - S^2} - \frac{A}{1 - S^2}. \quad (24.65)$$

Fiind o funcție a distanței dintre nuclee, (24.64) dă curba de atracție, iar (24.65) curba de repulsie. Curbele corespunzătoare, obținute în baza calculării integralelor  $K$ ,  $A$  și  $S$  cu ajutorul formulelor (24.62), (24.63) și (24.41), sînt arătate punctat în figura 24.11. Pentru energia de disociere se obține valoarea 3,1 eV în loc de 4,75 eV, iar pentru distanța de echilibru 0,87 Å în loc de 0,74 Å. În felul acesta, metoda Heitler-I ondon dă un tablou calitativ corect. De altfel, ca și în alte cazuri, la aplicarea metodelor aproximative de tipul celor discutate, bazate pe funcții de undă atomice, nu ne putem aștepta la un acord cantitativ.

Să analizăm acum proprietățile de simetrie ale stărilor avînd funcțiile de undă (24.56) în vederea lămuririi caracteristicilor lor. Din simetria axială a funcțiilor atomice  $s$ ,  $\psi_A$  și  $\psi_B$  în raport cu axa moleculei, rezultă simetria axială și pozitivitatea în raport cu oglindirea într-un plan care trece prin axa moleculei, a funcțiilor  $\psi_s$  și  $\psi_u$ , adică aceste funcții corespund stărilor  $\Sigma^+$ . Cu ocazia ogîndirii în centru, ceea ce în cazul stărilor  $\Sigma$  echivalează cu permutarea nucleelor, prima funcție își păstrează semnul, adică este pară (starea  $\Sigma_g^+$ ), iar cea de-a doua funcție își schimbă semnul, adică este impară (starea  $\Sigma_u^+$ ). Starea  $\Sigma_g^+$ , descrisă de funcția  $\psi_s$ , simetrică în raport cu permutarea coordonatelor electronilor, este antisimetrică în raport cu permutarea spinilor electronilor și, prin urmare, este o stare de singlet, iar starea  $\Sigma_u^+$ , descrisă de funcția antisimetrică  $\psi_u$ , este simetrică în raport cu permutarea electronilor și, prin urmare, este o stare de triplet (vezi § 10.2, demonstrația pentru funcțiile (24.56) ale moleculelor de hidrogen ca și demonstrația pentru funcțiile (10.9), (10.10) ale atomului de heliu). În felul acesta, obținem în cele din urmă pentru molecula de hidrogen starea stabilă fundamentală  $1\Sigma_g^+$ , cu energia (24.64), și starea nestabilă  $2\Sigma_u^+$ , cu energia (24.65).

Pentru starea fundamentală a moleculei de hidrogen putem compara aspectul funcției de undă obținută după metoda orbitalilor moleculari cu forma ei ce se obține după metoda perechilor electronice. În primul caz, în conformitate cu (24.50) și (24.42),

$$\psi_{0.M.} = \frac{1}{2(1+S)} \{ [\psi_A(1) \psi_B(2) + \psi_A(2) \psi_B(1)] + [\psi_A(1) \psi_A(2) + \psi_B(1) \psi_B(2)] \}. \quad (24.66)$$

iar în cel de-al doilea caz, în conformitate cu (24.56) și (24.59),

$$\psi_{P.B.} = \frac{1}{\sqrt{2(1+S^2)}} \{ \psi_A(1) \psi_B(2) + \psi_A(2) \psi_B(1) \}. \quad (24.67)$$

Așa cum am menționat (vezi p. 885), ultimii doi termeni din (24.66) — termenii ionici — corespund aflării ambilor electroni în preajma aceluiași atom. Observăm că în (24.67) acești termeni lipsesc, în timp ce primii doi termeni coincid. Funcțiile (24.66) și (24.67) reprezintă două cazuri extreme: în primul caz, rolul termenilor ionici este exagerat, deoarece repulsia electronilor reduce probabilitatea lor de a se afla simultan în preajma aceluiași nucleu; în cel de-al doilea, acești termeni pur și simplu lipsesc. S-ar fi putut introduce o funcție aproximativă de tip intermediar

$$\psi = c_1 [\psi_A(1) \psi_B(2) + \psi_A(2) \psi_B(1)] + c_2 [\psi_A(1) \psi_A(2) + \psi_B(1) \psi_B(2)], \quad (24.68)$$

în care coeficienții  $c_1$  și  $c_2$  să fie astfel aleși, încît să se obțină un acord cit mai perfect cu experiența. În acest caz valoarea  $c_2$  este mai mică decât  $c_1$ , însă mai mare ca zero. Un calcul concret efectuat pentru molecula de hidrogen arată că  $c_2 \ll c_1$  și are valoarea 0,06  $c_1$ . O formulă de tip (24.68) poate fi aplicată nu numai la starea fundamentală a moleculei de hidrogen, ci și la stările excitate ale moleculelor mai complicate. Ea poate fi extinsă și la cazul stărilor electronice diferite  $\psi_A$  și  $\psi_B$ , corespunzătoare atomilor în interacțiune; atunci coeficienții celor doi termeni din a doua paranteză sînt diferiți și obținem

$$\psi = c_1 [\psi_A(1) \psi_B(2) + \psi_A(2) \psi_B(1)] + c_2 \psi_A(1) \psi_A(2) + c_3 \psi_B(1) \psi_B(2). \quad (24.69)$$

În cazul-limită al legăturii ionice, cînd ambii electroni se găsesc în preajma aceluiași atom, avem  $c_2 \gg c_1$  și  $c_3$  sau  $c_3 \gg c_1$  și  $c_2$ , după faptul care dintre atomi este electronegativ. Pentru  $c_1 \gg c_2$  și  $c_3$ , ca și în cazul moleculei de hidrogen, legătura este tipic homeopolară.

Principala concluzie care se poate trage din compararea metodei orbitalilor moleculari cu metoda perechilor electronice constă în aceea că ambele metode duc la formarea de legături realizate de perechi de electroni. Perechilor de electroni din metoda legăturilor de valență le corespunde perechea de electroni moleculari echivalenți de legătură din metoda orbitalilor moleculari.

## § 24.8. PĂTURILE ELECTRONICE ȘI LEGĂTURA CHIMICĂ ÎN MOLECULE FORMATE DIN DOI ATOMI IDENTICI

Să analizăm păturile electronice și legătura chimică în molecule formate din doi atomi identici, bazîndu-ne pe electronii de legătură și antilegătură.

Am văzut mai înainte că ionul  $H_2^+$  și molecula  $H_2$  au în starea fundamentală un electron  $\sigma_g(\sigma_g 1s)$  și, respectiv, doi electroni  $\sigma_g((\sigma_g 1s)^2)$ . Următorii electroni completează pătura  $\sigma_u 1s$ . Aceasta se întîmplă la ionul  $He_2^+$  și la molecula  $He_2$ . În afara celor doi electroni de legătură  $(\sigma_g 1s)^2$  ionul  $He_2^+$  are în stare normală un electron de antilegătură  $\sigma_u 1s$ , adică configurația lui electronică este  $^*(\sigma_g 1s)^2 \sigma_u^* 1s 1\Sigma_u^+$ .

\* În cele ce urmează vom nota electronii de antilegătură cu o steluță ( $\sigma^*$ ,  $\pi^*$  ș.a.m.d.).



Electronul  $\sigma_u^* 1s$ , fiind de antilegătură, reduce stabilitatea legăturii în comparație cu molecula de hidrogen. Molecula neutră  $\text{He}_2$  trebuie să aibă o configurație normală care să conțină doi electroni  $\sigma_u^* 1s$ , adică configurația  $(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 {}^1\Sigma_g^+$ . Acțiunea celor doi electroni de antilegătură compensează acțiunea celor doi electroni de legătură și de aceea legătura nu se realizează, adică nu există o moleculă stabilă de heliu în stare normală. Se formează numai molecule de  $\text{He}_2$  în stări excitate, destul de nestabile. O comparație între energiile de disociere ale  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{He}_2^+$  și  $\text{He}_2$  este dată în tabela 24.3.

Tabela 24.3

Energii de disociere ale moleculelor de hidrogen și heliu și ale ionilor lor

Molecula	Configurația	Starea fundamentală	Energia de disociere în eV
$\text{H}_2^+$	$\sigma_g 1s$	${}^2\Sigma_g^+$	2,65
$\text{H}_2$	$(\sigma_g 1s)^2$	${}^1\Sigma_g^+$	4,48
$\text{He}_2^+$	$(\sigma_g 1s)^2 \sigma_u^* 1s$	${}^2\Sigma_u^+$	~3
$\text{He}_2$	$(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2$	${}^1\Sigma_g^+$	~0

În cazul moleculelor formate din atomi aparținând elementelor din a doua perioadă a sistemului elementelor al lui Mendeleev (din această categorie fac parte molecule importante ca  $\text{N}_2$  și  $\text{O}_2$ ), formal putem introduce numere cuantice moleculare pentru toți electronii. Practic însă, păturile monocuantice ale atomilor rămân neschimbate și nu are sens să considerăm că avem doi electroni  $\sigma_g 1s$  și doi electroni  $\sigma_u^* 1s$ , formați din doi electroni  $1s$  ai unui atom și doi electroni de același fel proveniți de la cel de-al doilea atom. Electroni moleculari devin acum electronii păturilor bicuantice ale atomilor, adică ale păturilor  $2s$  și  $2p$ . Cu acest prilej, în conformitate cu (24.32) se obțin păturile

$$(\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\sigma_g 2p)^2 (\sigma_u^* 2p)^2 (\pi_g^* 2p)^4 (\pi_u 2p)^4. \quad (24.70)$$

Electronii  $\sigma_g 2s$ ,  $\sigma_g 2p$  și  $\pi_u 2p$  sînt electroni de legătură, iar ceilalți de antilegătură. Negriguros vorbind, stabilirea legăturii chimice este determinată de numărul electronilor de legătură micșorat cu numărul celor de antilegătură.

Funcțiile de undă aproximative ale electronilor moleculari analizați se pot obține, în conformitate cu (24.33), sub forma unor combinații liniare ale sumei și diferenței funcțiilor de undă atomice. De exemplu, pentru electronii  $\sigma_g 2s$  și  $\sigma_u^* 2s$  obținem

$$\left. \begin{aligned} \psi_{\sigma_g 2s} &= c_s (\psi_{2s_A} + \psi_{2s_B}), \\ \psi_{\sigma_u^* 2s} &= c_u (\psi_{2s_A} - \psi_{2s_B}). \end{aligned} \right\} \quad (24.71)$$

Pentru molecula  $\text{Li}_2$  obținem starea normală  $(\sigma_g 2s)^2 {}^1\Sigma_g^+$  cu o energie de disociere relativ mică,  $D = 1,14$  eV. Pentru molecula  $\text{Be}_2$  se adaugă încă doi electroni de antilegătură  $\sigma_u^* 2s$ , adică se obține starea nestabilă  $(\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 {}^1\Sigma_g^+$ .

Un interes deosebit prezintă moleculele pentru care atomii constituenți au electroni exteriori  $2p$ . Acțiunea de legare a electronilor  $(\sigma_g 2s)^2$  se compensează aproximativ prin acțiunea de antilegătură a electronilor  $(\sigma_u^* 2s)^2$ , ca și la molecula  $\text{Be}_2$ , și legătura chimică este determinată de existența electronilor de legătură  $\sigma_g 2p$  și  $\pi_u 2p$ . Numărul maxim al electronilor din aceste pături este șase. Dacă se adaugă electronii de antilegătură  $\sigma_u^* 2p$  și  $\pi_g^* 2p$ , legătura slăbește. În tabela 24.4 sînt trecute configurațiile electronice

Tabela 24.4

Configurațiile electronice și energiile de disociere ale moleculelor formate din atomi cu pături  $2p$  în curs de completare și ale ionilor lor

Molecula și ioni	Configurația	Termenul fundamental	Energia de disociere, eV
$\text{C}_2$	$(\pi_u 2p)^2 \sigma_g 2p$	${}^3\Pi_u$	(3,6)
$\text{N}_2^+$	$(\pi_u 2p)^4 \sigma_g 2p$	${}^2\Sigma_g^+$	8,73
$\text{N}_2$	$(\pi_u 2p)^4 (\sigma_g 2p)^2$	${}^1\Sigma_g^+$	9,76
$\text{O}_2^+$	$(\pi_u 2p)^4 (\sigma_g 2p)^2 \pi_g^* 2p$	${}^2\Pi_g^+$	6,48
$\text{O}_2$	$(\pi_u 2p)^4 (\sigma_g 2p)^2 (\pi_g^* 2p)^2$	${}^3\Sigma_g^-$	5,08
$\text{F}_2$	$(\pi_u 2p)^4 (\sigma_g 2p)^2 (\pi_g^* 2p)^4$	${}^1\Sigma_g^+$	(2,8)

pentru o serie de molecule formate din atomi cu electroni exteriori  $2p$  și ionii lor. Aceste configurații electronice sînt determinate pe baza unor considerații teoretice și date experimentale pentru termenul fundamental și pentru energia de disociere.

Legătura cea mai stabilă se obține pentru molecula de azot. Ea este realizată de șase electroni de legătură, adică de trei perechi de electroni, și este o legătură triplă, în conformitate cu reprezentările curente din chimie. Îndepărtarea unui electron conduce la o oarecare slăbire a legăturii din preajma ionului  $\text{N}_2^+$ ; legătura în acest ion este realizată de cinci electroni.

Ea poate fi denumită legătură a  $2 \frac{1}{2}$  — a, intermediară între cea dublă

și cea triplă. La molecula de oxigen există șase electroni de legătură și doi de antilegătură, ceea ce echivalează cu patru electroni de legătură, și putem trata legătura ca fiind dublă, de asemenea în acord cu reprezentările chimiei. Existența în cazul configurației normale a moleculei  $\text{O}_2$  a doi electroni  $\pi_g^*$ , adică a unei pături incomplete, este confirmată de faptul că termenul fundamental este termenul de tripleți  ${}^3\Sigma_g^-$ . Existența stării fundamentale de tripleți, adică a stării cu spin  $S = 1$ , condiționează paramagnetismul moleculei de oxigen. Acțiunea de antilegătură a ultimilor doi electroni, care completează păturile electronice moleculare ale moleculei  $\text{O}_2$ , este confirmată convingător de datele privind ionul  $\text{O}_2^+$  și care are o energie de disociere mai mare decât molecula  $\text{O}_2$ : îndepărtarea electronului de antilegătură consolidează molecula. Termenul fundamental  ${}^2\Pi_g$  al acestei mole-



cule dovedește existența electronului molecular  $\pi$ , care nu poate fi decât un electron  $\pi^* 2s$ . Legătura din ionul  $O_2^+$  poate fi tratată ca o legătură intermediară  $\left(a \ 2 \frac{1}{2} - a\right)$ .

Menționăm că valoarea  $D_{N_2}$  a energiei de disociere pentru molecula de azot a format multă vreme un obiect de discuție și abia în 1954 s-a stabilit definitiv că  $D_{N_2} = 9,76$  eV și nu 7,38 eV, așa cum se considera multă vreme. Dovada cea mai convingătoare a corectitudinii valorii 9,76 eV și nu a valorii 7,38 eV (numai aceste două valori erau compatibile cu datele spectroscopice) a fost obținută cu ocazia studierii disocierii termice a moleculei  $N_2$  [341]. Azotul se încălzea pînă la temperatura 3 500 °C, iar apoi produsele de disociere se sortau prin devierea ionilor în câmp magnetic. Gradul de disociere al moleculelor s-a constatat a fi mai mic decît 2%; în conformitate cu calculele de echilibru chimic, pentru  $D_{N_2} = 7,38$  eV ar fi trebuit să disocieze peste 30%, iar pentru  $D_{N_2} = 9,76$  eV numai 0,5% din molecule. Numai ultima valoare concordă cu rezultatele experimentale.

În mod analog poate fi tratată legătura chimică și în molecule mai grele, constituite din doi atomi identici.

Este important de semnalat că imaginea electronilor de legătură și de antilegătură poate fi aplicată nu numai moleculelor formate din atomi identici, ci și moleculelor constituite din doi atomi cu sarcini apropiate ale nucleelor. În asemenea cazuri, pentru molecule cu același număr de electroni — molecule izoelectronice — se obțin pături electronice asemănătoare și legătura chimică prezintă aproximativ același grad de stabilitate. Se pot cita pentru exemplificare molecula CO, izoelectronică cu molecula  $N_2$  și avînd o energie de disociere de 11,11 eV, molecula NO, izoelectronică cu ionul  $O_2^+$  și avînd o energie de disociere de 6,49 eV, molecula CN și ionul  $CO^+$ , izoelectronici cu ionul  $N_2^+$  și avînd energiile de disociere egale aproximativ cu 6 și respectiv, 6,5 eV. Legătura din molecula CO poate fi considerată triplă, ca și în molecula  $N_2$ , iar legătura din moleculele NO, CN și în ionul  $CO^+$  ca fiind intermediară (între dublă și triplă), ca și în ionii  $O_2^+$  și  $N_2^+$ .

Funcțiile de undă aproximative ale moleculelor constituite din atomi care diferă puțin din punctul de vedere al sarcinii nucleelor pot fi construite analog cu (24.33) sub formă de combinații liniare — sumă și diferență — ale funcțiilor de undă corespunzătoare electronilor atomici;

$$\left. \begin{aligned} \psi_{\lambda+nI} &= c(\psi_{nIA} + \psi_{nIB}), \\ \psi_{\lambda-nI} &= c(\psi_{nIA} - \psi_{nIB}), \end{aligned} \right\} \quad (24.72)$$

unde de data aceasta  $\psi_{nIA}$  și  $\psi_{nIB}$  sînt funcții de undă asemănătoare, însă nu egale, corespunzătoare electronilor exteriori ale ambilor atomi cu aceleași numere cuantice  $nI$ . Distribuția densității electronice nu mai este perfect simetrică în raport cu planul mediu, însă, ca și înainte, electronii se clasifică în electroni de legătură ( $\sigma, \pi, \dots$ ) și de antilegătură ( $\sigma^*, \pi^*, \dots$ ); pentru ultimii, densitatea electronică se anulează între nuclee, deși nu exact în dreptul planului mediu.

În cazurile tratate ale legăturii dintre atomi identici sau atomi puțin diferiți din punctul de vedere al sarcinii nucleului, avem două tipuri principale de legături. Este vorba de legăturile formate de electroni  $\sigma$ , legături  $\sigma$ , și legături formate de electroni  $\pi$ , legături  $\pi$ . Așa cum s-a subliniat mai înainte (vezi § 24.4, p. 869), electronii  $\sigma$  se bucură de simetrie axială, axa

moleculei este o axă de simetrie a norului electronic, iar electronii  $\pi$  nu se bucură de simetrie axială. Pentru ei, densitatea norului electronic se anulează într-un plan ce trece prin axa moleculei și este distribuită simetric în raport cu acest plan.

Dacă pornim de la distribuția norilor electronici ai diversilor electroni și analizăm suprapunerea lor, de care depinde stabilitatea legăturii chimice, pentru electronii  $s$  și  $p$  se obțin tablouri diferite.

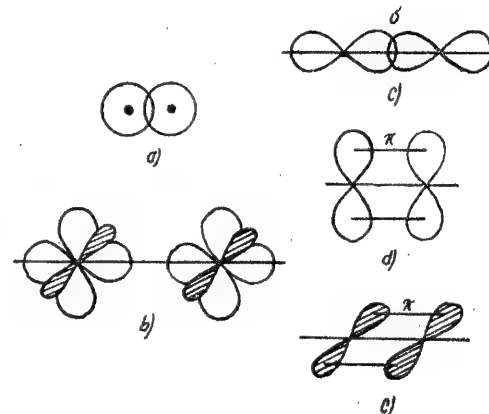


Fig. 24.13. — Formarea unei legături cu ajutorul electronilor  $s$  și  $p$ : a — formarea legăturii  $\sigma$  cu ajutorul electronilor  $s$ ; b — distribuția densității electronice pentru electroni  $p$ ; c — formarea legăturii  $\sigma$  cu ajutorul electronilor  $p$ ; d, e — formarea legăturii  $\pi$  cu ajutorul electronilor  $p$ .

Pentru electronii  $s$  ai atomilor care constituie molecula, de exemplu în cazul moleculei  $H_2$  sau  $Li_2$ , avem tabloul reprezentat în figura 24.13 a; în acest caz se formează legătura  $\sigma$ .

Pentru electronii  $p$  ai atomilor care formează molecula, tabloul se prezintă mai complicat. Să-l analizăm, luînd de exemplu molecula de azot, constituită din doi atomi cu păturile electronice  $p^3$ .

Dacă electronii  $p$  ai fiecărui atom sînt electroni nepereche (starea fundamentală a atomului de azot este  $4S$ , cu spinul  $S = \frac{3}{2} = 3 \cdot \frac{1}{2}$ ), ei se găsesc în stări în care norii lor electronici sînt orientați de-a lungul a trei axe: axa moleculei  $z$  și două axe perpendiculare pe ea,  $x$  și  $y$ , așa cum se arată în figura 24.13 b\*. Stările  $p_x$  corespund proiecției  $m_l = 0$  și se bucură de o simetrie axială în raport cu axa  $z$ ; din ele rezultă stările moleculare  $\sigma$ .

\* Amănunte în legătură cu distribuția densității electronice pentru electroni  $p$  vezi în § 26.2.

Stările  $p_x$  și  $p_y$  corespund proiecției  $|m_z| = 1$ , nu prezintă o simetrie axială în raport cu axa  $z$  și din ele rezultă stările moleculare  $\pi$ . Fiecărei perechi de stări  $(p_x, p_x)$ ,  $(p_y, p_y)$  i se poate aplica metoda perechilor electronice. Suprapunerea norilor electronici pentru aceste perechi este arătată în figura 24.13 c, d, e. În primul caz obținem o legătură  $\sigma$ , iar în cazurile al doilea și al treilea legături  $\pi$ . În felul acesta se obține o legătură  $\sigma$  și două legături  $\pi$ , ceea ce și dă legătura triplă din molecula  $N_2$ , realizată de trei perechi de electroni, în acord cu rezultatele la care conduce tratarea păturilor moleculare (vezi tabela 24.4, păturile  $(\pi_x 2p)^4 (\sigma_y 2p)^2$ ).

Pentru molecula de oxigen se poate porni de la atomi în stări cu doi electroni nepereche (starea fundamentală a atomului de oxigen este  $^3P$ , cu spinul  $S = 1 = 2 \cdot \frac{1}{2}$ ). După metoda perechilor electronice obținem o

legătură  $\sigma$  și o legătură  $\pi$ , adică o legătură dublă, realizată prin două perechi de electroni. Aceasta este în acord cu reprezentările privind păturile moleculare, dacă ținem seama de compensarea celor doi electroni de anti-legătură  $\pi_x^* 2p$  prin cei doi electroni de legătură din pătura  $\pi_x 2p^*$ .

Reprezentările intuitive privind formarea perechilor electronice corespunzătoare legăturilor  $\sigma$  și  $\pi$  pot fi utilizate la tratarea legăturii chimice în molecule poliatomice (vezi cap. 26, p. 956).

## § 24.9. PĂTURILE ELECTRONICE ȘI LEGĂTURA CHIMICĂ ÎN MOLECULE FORMATE DIN DOI ATOMI DIFERIȚI

În molecule formate din doi atomi diferiți, legătura poate diferi mult de cea homeopolară. Chiar în cazul tratat în paragraful precedent, în care acești atomi diferă puțin ca sarcină, distribuția densității norului electronic nu mai este perfect simetrică în raport cu centrul și în moleculă apare un moment de dipol. În cazul în care unul dintre atomi este electropozitiv, iar celălalt electronegativ și are loc trecerea electronului de la un atom la celălalt, ca în cazul NaCl (vezi § 24.1, p. 858), molecula prezintă un moment de dipol apreciabil, iar legătura chimică este de tip ionic. În acest caz, toți electronii aparțin unor atomi diferiți, fie unuia, fie celuilalt, și nu are sens să se trateze formal acești electroni ca fiind moleculari, caracterizându-i prin numărul cuantic  $\lambda$ , tot astfel după cum nu are sens să se trateze în mod analog electronii din păturile interioare ale atomilor.

Sînt posibile diverse cazuri intermediare, de tranziție între legătura homeopolară și cea ionică. Un caz-limită aparte al moleculelor formate din atomi cu sarcini ale nucleelor diferite este cazul hidrurilor biatomice,

\* În acest caz, deficiența metodei perechilor electronice constă în aceea că ea conduce la o stare moleculară cu spinul total  $S = 0$ , deoarece pentru fiecare pereche spinii electronilor se compensează.

în care sarcina nucleului unuia dintre atomi, a atomului de hidrogen, este egală cu unitatea. În acest caz, o aproximare rezonabilă se bazează pe tratarea atomului ca fiind contopit cu sarcina  $Z + 1$ , unde  $Z$  este sarcina nucleului atomului care formează hidrura (vezi § 24.6, p. 877).

Electronii moleculei se caracterizează, în conformitate cu schema (24.30), prin corespondența lor cu electronii atomului contopit. Păturile  $n\sigma$  se completează cu doi electroni, păturile  $n\pi$ ,  $n\delta \dots$  cu patru electroni. În felul acesta, obținem păturile moleculare

$$(2s\sigma)^2, (2p\sigma)^2, (2p\pi)^4,$$

$$(3s\sigma)^2, (3p\sigma)^2, (3p\pi)^4, (3d\sigma)^2, (3d\pi)^4, (3d\delta)^4,$$

(24.73)

Păturile electronice interioare ale atomului, care formează hidrura, pot fi considerate neschimbate și vom caracteriza cu ajutorul (24.73) numai electronii din pătura electronică exterioară care participă la formarea legăturii.

Pentru cazul cel mai simplu al moleculei LiH obținem pătura  $(2s\sigma)^2$ , completată cu doi electroni. Această hidrură amintește atomul cu doi electroni exteriori  $2s^2$ . Configurația electronică  $(2s\sigma)^2$  dă termenul fundamental  $^1\Sigma^+$ . Prima configurație electronică excitată este configurația  $2s\sigma 2p\sigma$ , care dă termenii  $^1\Sigma^+$  și  $^3\Sigma^+$ .

În tabela 24.5 sînt date configurațiile electronice fundamentale și prima excitată, cu indicarea termenilor posibili pentru moleculele hidrurilor elementelor din perioada a doua a sistemului lui Mendeleev.

Tabela 24.5

Configurațiile electronice și termenii posibili ai hidrurilor biatomice și ai elementelor din perioada a doua

Molecula	Configurația electronică fundamentală	Prima configurație electronică excitată	Energia de disociere în starea fundamentală, eV
LiH	$(2s\sigma)^2 \ ^1\Sigma^+$	$2s\sigma 2p\sigma \ ^1\Sigma^+, \ ^3\Sigma^+$	(2,5)
BeH	$(2s\sigma)^2 \ 2p\sigma \ ^3\Sigma^+$	$(2s\sigma)^2 \ 2p\pi^2 \ ^1\Pi$	(2,2)
BH	$(2s\sigma)^2 \ (2p\sigma)^2 \ ^1\Sigma^+$	$(2s\sigma)^2 \ 2p\sigma \ 2p\pi \ ^1\Pi, \ ^3\Pi$	(3,5)
CH	$(2s\sigma)^2 \ (2p\sigma)^2 \ 2p\pi \ ^3\Pi$	$(2s\sigma)^2 \ 2p\sigma \ (2p\pi)^2 \ ^3\Delta, \ ^3\Sigma^+, \ ^2\Sigma^-, \ ^4\Sigma^-$	3,47
NH	$(2s\sigma)^2 \ (2p\sigma)^2 \ (2p\pi)^2 \ ^3\Sigma^-, \ ^1\Delta, \ ^1\Sigma^+$	$(2s\sigma)^2 \ 2p\sigma \ (2p\pi)^2 \ ^1\Pi, \ ^3\Pi$	3,4
OH	$(2s\sigma)^2 \ (2p\sigma)^2 \ (2p\pi)^2 \ ^3\Pi$	$(2s\sigma)^2 \ 2p\sigma \ (2p\pi)^2 \ ^3\Sigma^+$	4,33
HF	$(2s\sigma)^2 \ (2p\sigma)^2 \ (2p\pi)^2 \ ^1\Sigma$	$(2s\sigma)^2 \ (2p\sigma)^2 \ (2p\pi)^2 \ 3s\sigma \ ^1\Pi, \ ^3\Pi$	6,4

Termenii observați sînt scrși în caractere grase.

Legătura din hidruri este o legătură de tip intermediar. Pentru atomii care figurează la începutul tabelii, electronii au tendința de a trece la atomul H; în LiH, atomul Li este *donor*, iar atomul H *acceptor*, de aceea momentul de dipol este orientat de la H la Li (de la  $H^-$  la  $Li^+$ ). Dimpotrivă,

în cazul moleculelor care figurează la sfârșitul tabelii, electronul are tendința să migreze de la atomul H; în HF atomul H este *donor*, iar atomul F *acceptor*, de aceea momentul de dipol HF este orientat de la F la H (de la  $F^-$  la  $H^+$ ).

Moleculele CH, NH și OH au electroni nepereche în pătura electronică exterioară. Din punct de vedere chimic, atomii C, N și O în CH, NH și OH au valențe libere. De aceea aceste molecule sînt chimic nestabile și se întîlnesc sub formă de *radicali*. Din punct de vedere fizic, ele reprezintă molecule stabile tipice, cu energii de disociere, în stare electronică fundamentală, de ordinul câtorva electronvolți; ele prezintă spectre observabile în condiții destul de diferite: în descărcare electrică, în reacții chimice, în studiul Soarelui ș.a.m.d.; aceste spectre sînt deosebit de caracteristice pentru flăcări [95].

Elementele din perioadele următoare ale sistemului periodic formează hidruri cu configurații electronice moleculare analoge configurațiilor prezentate în tabela 24.5.

## Spectrele electronice ale moleculelor biatomice

### § 25.1. STRUCTURA DE VIBRAȚIE A TRANZIȚIILOR ELECTRONICE

Cu ocazia tranziției dintre două stări electronice, de regulă variază atât energia de vibrație, cît și cea de rotație (vezi cap. 17, p. 557). În conformitate cu (17.4) și (17.5), variația totală a energiei moleculei cu ocazia tranziției este  $\Delta E = \Delta E_{el} + \Delta E_{vibr} + \Delta E_{rot}$ ; remarcăm că  $\Delta E_{el} \gg \Delta E_{vibr} \gg \Delta E_{rot}$ . Fiecare tranziție electronică dintre doi termeni electronici se caracterizează printr-o anumită structură de vibrație, constituită dintr-un ansamblu de bande, iar fiecare bandă se caracterizează printr-o anumită structură de rotație, reprezentată printr-un ansamblu de linii distincte.

Vom analiza mai întîi structura de vibrație, care, spre deosebire de structura de rotație tratată mai jos, nu depinde direct de proprietățile de simetrie ale stărilor electronice ce se combină și este determinată de aspectul curbelor de energie potențială pentru aceste stări.

Poziția bandelor structurii de vibrație este determinată de diferența  $\Delta E_{vibr} = E'_{vibr} - E''_{vibr}$  dintre energia de vibrație  $E'_{vibr}$  pentru nivelul electronic superior și energia de vibrație  $E''_{vibr}$ , corespunzătoare nivelului electronic inferior, care, dacă ne limităm la formula cu doi termeni (20.83), sînt

$$\left. \begin{aligned} E'_{vibr} &= v'_e \left( v' + \frac{1}{2} \right) - x'_e v'_e \left( v' + \frac{1}{2} \right)^2, \\ E''_{vibr} &= v''_e \left( v'' + \frac{1}{2} \right) - x''_e v''_e \left( v'' + \frac{1}{2} \right)^2. \end{aligned} \right\} \quad (25.1)$$

Valorile constantelor  $v_e$  și  $x_e$ , adică ale frecvențelor vibrațiilor și ale coeficienților condiționați de anarmonicitate, în cazul general sînt diferite pentru stări electronice diferite. De regulă, pentru stările excitate, stabilitatea legăturii este mai mică, iar distanța de echilibru  $\rho_e$  dintre nuclee este mai mare decît pentru starea fundamentală și curba de energie potențială are o formă mai aplatizată. Ca urmare, frecvența vibrațiilor  $v_e$  în stări excitate este mai mică decît în stare normală; în general vorbind, o dată cu creșterea excitării, ea scade. De aceea de cele mai multe ori  $v''_e > v'_e$  și, prin urmare, distanțele dintre nivelele de vibrație pentru stările

electronice superioare sînt mai mici decît pentru cele inferioare. De exemplu, pentru starea electronică fundamentală  $^1\Sigma^+$  a moleculei CO  $\nu_e = 2\,169\text{ cm}^{-1}$ , iar pentru starea ei electronică excitată  $^1\Pi$   $\nu_e' = 1\,515\text{ cm}^{-1}$ , adică frecvența vibrațiilor în starea excitată este cu 30% mai mică decît în starea normală.

În conformitate cu (20.2), frecvența  $\nu_e$  este direct legată de constanta de forță  $k$  a moleculei în starea electronică analizată. Micșorarea lui  $\nu_e$  cu ocazia excitării moleculei înseamnă micșorarea constantei de forță, fapt care se produce, de regulă, o dată cu reducerea stabilității legăturii, adică a energiei de disociere.

Deosebirea caracteristică dintre structura de vibrație a tranzițiilor electronice și structura tranzițiilor de vibrație pură constă în aceea că regula de selecție (20.32) pentru oscilatorul armonic,  $\Delta v = v' - v'' = 1$  nu este respectată nici chiar aproximativ. În principiu se pot combina nivele de vibrație cu orice diferență dintre numerele cuantice de vibrație; probabilitățile relative ale diverselor tranziții de vibrație ( $v', v''$ ) se determină, așa cum se va arăta în amănunt în paragraful următor, prin forma și așezarea relativă a curbilor de energie potențială corespunzătoare stărilor care se combină.

Sistemul complet de bande de vibrație pentru o stare electronică dată se obține dacă variază atât  $v'$ , cît și  $v''$ . De aceea, de regulă, numerele de undă ale bandelor corespunzătoare se scriu sub forma unei scheme dreptunghiulare, ale cărei coloane corespund diversilor  $v''$ , iar liniile diversilor  $v'$ . O asemenea schemă este denumită, de regulă, *schemă Deslandres*\*.

În tabela 25.1 este prezentată o parte din schema lui Deslandres pentru sistemul de bande CO care se obțin cu ocazia tranziției  $^1\Pi - ^1\Sigma^+$  (pentru așa-zisul al patrulea sistem pozitiv de bande, vezi fig. 25.22, p. 928). Diferențele frecvențelor din două coloane vecine dau diferențele energiilor nivelelor de vibrație corespunzătoare stării electronice fundamentale, diferențele frecvențelor din două rînduri vecine dau diferențele energiilor nivelelor de vibrație corespunzătoare stării electronice excitate. Așa cum arată tabela, diferențele respective sînt constante pentru perechea dată de rînduri sau coloane și descresc o dată cu creșterea lui  $v'$  și  $v''$ , fapt legat de strîngerea nivelelor de vibrație spre limitele de disociere ale stărilor electronice excitată și normală. În figura 25.1, schema respectivă a tranzițiilor este prezentată sub formă de grafic.

Cu ocazia tranziției dintre un anumit nivel inferior  $v''$  și diverse nivele superioare  $v'$  se obține o serie de linii ale căror frecvențe sînt așezate în tabela 25.1 în aceeași coloană. Este așa-zisa serie transversală Deslandres. O asemenea serie, care începe cu nivelul  $v'' = 0$ , poate fi bine observată în absorbția de pe nivelul fundamental în cazul unor temperaturi suficient de joase, cînd celelalte nivele de vibrație fie nu sînt excitate de loc, fie sînt slab excitate.

\* Savantul francez Deslandres a stabilit pentru prima oară în 1886 [162], pe baza analizei unui bogat material empiric, anumite regularități în așezarea bandelor, fapt care a fost menționat la p. 43.

Tabela 25.1  
Schema tranzițiilor de vibrație pentru cel de al patrulea sistem pozitiv de bande ale CO

$v'' \backslash v'$	0	1	2	3	4	5	6	7	8
0		62602 (2117) 60485 (2092) (1486)	58393 (2064) 56329 (2037) 54292 (1489)						
1	66231 (2143) 64088 (1444)		59882 (2064) 57818 (1443)	(2037) 55871 (2013) 53768 (1986) 51782 (1959) 49823 (1445)					
2	67675 (2142) 65533 (1413)	(2117) 63416 (2091) 61325 (1411)		57224 (2011) 55213 (1985) 53228 (1960) 51268 (1412)					
3	69088 (2144) 66944 (1382)	(2116) 64828 (1379)	60674 (2038) 58636 (1381)				54640 (1959) 52681 (1413)		
4	70470 (2147) 68323 (1337)		64116 (2061) 62055 (1342)	58003					
5	71807 (2141) 69666 (1307)		65458	61357 (1308)				57360 (1959) 55401 (1307)	
6		70973 (2117) 69856		62665					58667

Cu ocazia tranzițiilor dintre un anumit nivel superior  $v'$  și diverse nivele inferioare  $v''$  se va obține o serie de linii ale căror frecvențe se găsesc în tabela 25.1 în același rând. Este așa-zisa serie longitudinală Deslandres. O asemenea serie poate fi obținută în emisie dacă molecula este excitată

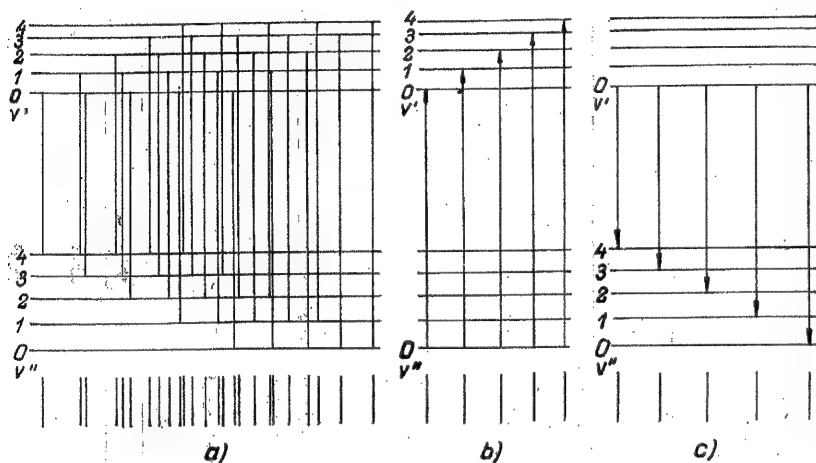


Fig. 25.1. — Sistemul de bande electronice — de vibrație: a — cazul general; b — seria transversală; c — seria longitudinală.

într-un domeniu îngust de frecvențe, așa fel încât să se poată excita numai un singur nivel de vibrație superior.

Asemenea serie de rezonanță se observă cât se poate de bine în cazul  $J_2$ ,  $Br_2$  și al altor molecule.

În figura 25.1 b, c sînt arătate separat tranzițiile pentru seriile Deslandres transversale și longitudinale; în partea de jos a figurii este prezentat spectrul care se obține. O dată cu creșterea lui  $v'$  pentru un  $v''$  dat, frecvențele bandelor cresc; cu creșterea lui  $v''$ , pentru un  $v'$  dat, ele scad și în ambele cazuri bandele prezintă o asemănare.

În cazul general în care lipsesc condiții speciale de excitare, tabloul de dispunere a bandelor se obține în general foarte complicat, mai ales atunci cînd frecvențele  $v'_e$  și  $v''_e$  sînt mult diferite și are loc o suprapunere de bande (vezi partea de jos a fig. 25.1 a). Dacă diferența dintre  $v'_e$  și  $v''_e$  nu este mare, bandele se grupează după valoarea diferenței numerelor cuantice  $\Delta v = v' - v''$ ; se obține o serie de bande apropiate (secvență de bande) corespunzătoare la  $\Delta v = 0$ , o serie de bande apropiate corespunzătoare la  $\Delta v = 1$  ș.a.m.d. (vezi fig. 25.2).

Pe baza datelor experimentale privind pozițiile bandelor se pot determina constantele  $v_e$  și  $x_e v_e$  pentru nivelele care se combină. Dacă se cunoaște un număr suficient de nivele consecutive, se poate face o extrapolare grosieră a convergerii lor, pentru ca, urmînd metoda expusă în § 24.4, să putem găsi energiile de disociere ale nivelelor ce se combină.

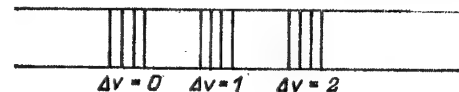


Fig. 25.2. — Sistemul de bande electronice — de vibrație pentru  $v'_e - v''_e \leq v''_e$ .

Vorbînd despre poziția bandelor, nu am precizat ce anume se înțelege prin aceasta. În tabela 25.1 sînt date pozițiile liniilor de zero, care nu pot fi totdeauna determinate. Deseori se determină experimental limitele nete ale bandelor (capetele de bandă) (vezi mai jos, § 25.3, p. 907).

## § 25.2. PRINCIPIUL LUI FRANCK ȘI CONDON ȘI INTENSITĂȚILE RELATIVE ALE BANDELOR ELECTRONICE DE VIBRAȚIE

Caracterul general al distribuției intensităților în sistemul bandelor electronice de vibrație se poate obține pornind de la principiul lui Franck și Condon, bazat pe considerarea curbelor de energie potențială ale stărilor electronice ce se combină. Ideea principiului aparține lui Franck [193], care a formulat-o pe baza reprezentărilor clasice. Tratarea cuantică a problemei a fost efectuată de către Condon [328].

Esența principiului lui Franck și Condon constă în următoarele. Tranziția electronică constă în restructurarea păturilor electronice și se desfășoară foarte rapid în comparație cu mișcarea nucleelor. De aceea poziția relativă a nucleelor, adică distanța  $\rho$  dintre ele, și vitezele lor nu pot să varieze în intervalul de timp cît durează tranziția. Această condiție este satisfăcută de punctele de întoarcere ale curbelor potențiale ale stărilor electronice ce se combină, corespunzătoare aceleiași valori a lui  $\rho$ , adică situate pe graficul curbelor de energie potențială pe aceeași verticală (fig. 25.3); în aceste puncte viteza este nulă. Tratarea pe baza mecanicii cuantice duce la concluzia că sînt posibile și tranziții corespunzătoare unor variații a distanței dintre nuclee și a vitezelor lor, însă probabilitatea unor asemenea tranziții este cu atît mai mică, cu cît variațiile în cauză sînt mai mari. În felul acesta, tranzițiile cele mai probabile corespund păstrării distanței dintre nuclee în cazul vitezei lor egale cu zero, adică liniilor verticale de pe graficul curbelor potențiale. În aceasta constă conținutul principiului lui Franck și Condon.

Să vedem acum la ce distribuție a intensităților bandelor structurii de vibrație conduce principiul lui Franck și Condon:



Dacă curbele potențiale ale stărilor ce se combină sînt asemănătoare între ele și corespund aceleiași distanțe de echilibru (fig. 25.4), atunci cele mai probabile sînt tranzițiile între nivelele de vibrație cu aceleași valori ale lui  $v''$  și  $v'$ . Într-adevăr, în acest caz, punctele de întoarcere ale mișcării

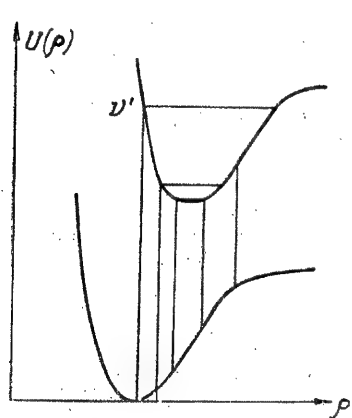


Fig. 25.3. — Tranzițiile cele mai probabile, conform principiului lui Franck și Condon.

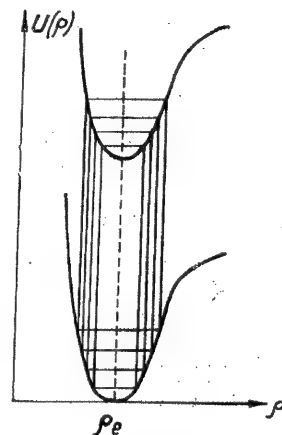


Fig. 25.4. — Tranziții în cazul unor curbe potențiale asemenea, dispuse una sub alta.

clasice, petru  $v' = v''$ , sînt situate una deasupra celeilalte. Pe măsură creșterii lui  $\Delta v = v' - v''$ , probabilitatea tranzițiilor scade; în cazul arătat în figura 25.4, cel mai intens este grupul de bande cu  $\Delta v = 0$ , mai slabe sînt grupurile de bande cu  $\Delta v = +1$  și  $\Delta v = -1$  și foarte slabe grupurile de bandă cu  $\Delta v = +2$  și  $\Delta v = -2$ .

Pentru molecule biatomice, un asemenea caz nu este însă tipic. Așa cum am mai menționat, de cele mai multe ori curbele potențiale ale stărilor excitate au un minim pentru valori  $\rho$  mai mari și sînt mai aplatisate. Pentru așezarea curbilor reprezentate în figura 25.5 a, de pe nivelul de vibrație de zero al stării electronice fundamentale ( $v'' = 0$ ) cea mai probabilă este tranziția pe nivelul de vibrație al stării electronice excitate cu o anumită valoare  $v' = v'_1$ . Tranzițiile pe nivele cu valori mai mici și mai mari ale lui  $v'$  sînt mai puțin probabile. În cazul în care absorbția este condiționată de molecule aflate pe nivelul de vibrație de zero, distribuția intensităților în spectrul de absorbție (care prezintă o serie Deslandres transversală cu  $v'' = 0$ , vezi mai înainte p. 900) va prezenta un maxim pentru valoarea în cauză  $v' = v'_1$ . De ambele părți ale acestui maxim intensitatea descrește.

În cazul emisiei de pe nivelele de vibrație  $v'$  ale stării electronice superioare (fig. 25.5 b) sau în cazul absorbției de pe un nivel de vibrație suficient de înalt  $v''$  al stării electronice inferioare (fig. 25.5 c), de regulă

cea fundamentală\*, cele mai probabile sînt tranzițiile de pe un nivel cu  $v'$  sau  $v''$  dat pe două nivele cu anumiți  $v'' = v'_1$  și  $v'' = v'_2$  sau  $v' = v'_1$  și respectiv,  $v' = v'_2$ , așa cum rezultă din figuri.

Se poate ușor vedea că valorile  $v'_1$  și  $v'_2$  diferă cu atît mai mult cu cît  $v'$  este mai mare și în mod analog valorile  $v'_1$  și  $v'_2$  diferă cu atît mai

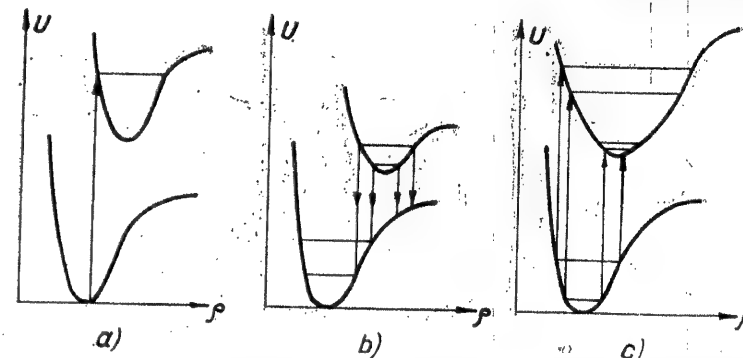


Fig. 25.5. — Tranziții în cazul unor curbe potențiale cu valori diferite ale distanței de echilibru  $\rho_e$ : a — absorbția de pe nivelul electronic de vibrație fundamental; b — emisia de pe nivelele de vibrație ale stării electronice superioare; c — absorbția de pe nivele de vibrație înalte ale stării electronice fundamentale.

mult cu cît  $v''$  este mai mare. Dacă reprezentăm distribuția probabilităților tranzițiilor într-o schemă de tip Deslandres (fig. 25.6), probabilitățile maxime ale tranzițiilor se obțin pentru bande situate în această schemă de-a lungul unei parabole. Această parabolă este frecvent numită parabolă lui Condon. Pentru o valoare dată  $v'$  se obțin două valori  $v''$ , iar pentru o valoare dată  $v''$  se obțin două valori  $v'$ , corespunzătoare probabilității maxime a tranzițiilor.

Distribuția intensităților, corespunzătoare parabolei lui Condon, se observă în emisie dacă este excitat un număr suficient de nivele de vibrație ale stării electronice superioare cu o populație oarecum egală. În absorbție, o asemenea distribuție a intensităților se poate urmări în cazul excitației unui număr mare de nivele de vibrație ale stării electronice inferioare, lucru ce se poate realiza la temperaturi suficient de înalte.

Parabola lui Condon este cu atît mai îngustă, cu cît curbele potențiale ale stărilor electronice ce se combină sînt mai puțin deplasate una față de cealaltă. La limită, cînd aceste curbe sînt situate una deasupra celeilalte, parabola degenerază într-o dreaptă și, în cazul aceleiași forme a curbilor, dreapta în cauză corespunde la  $v' = v''$ , adică  $\Delta v = 0$ . Ajungem astfel la cazul cu a cărui tratare am început discuția de față (fig. 25.4).

\* Absorbția de pe nivelele de vibrație ale stărilor electronice excitate este posibilă numai la temperaturi înalte, la care, de regulă, molecula începe să disocieze.



Trebuie avut în vedere că principiul lui Franck și Condon determină numai caracterul general al distribuției intensităților în sistemul de bande. În cazul variației lui  $v'$  și  $v''$ , intensitățile diverselor bande pot varia într-un mod destul de neregulat. Unele bande pot fi anormal de slabe, iar altele anormal de intense.

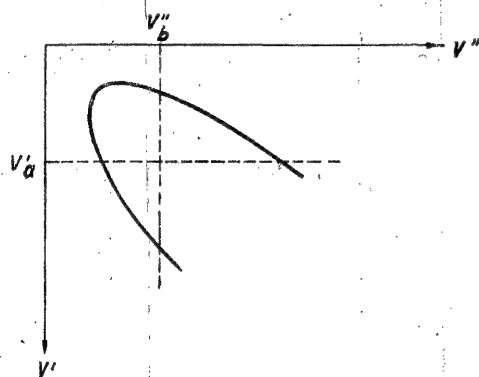


Fig. 25.6. — Parabola lui Condon.

Principiul lui Franck și Condon poate fi fundamentat din punctul de vedere al mecanicii cuantice dacă se pornește de la expresia (17.99) pentru elementul de matrice al tranziției electronice de vibrație. Dat fiind că probabilitățile tranzițiilor sunt proporționale cu pătratul modului elementelor de matrice corespunzătoare, probabilitățile relative  $W_{v',v''}$  ale diverselor tranziții de vibrație pentru o tranziție electronică dată sunt proporționale cu pătratul integralei de suprapunere (17.100)

$$W_{v',v''} = c \left| \int \psi_{v'}'(p) \psi_{v''}'(p) dp \right|^2, \quad (25.2)$$

unde  $c$  este o constantă\*. În felul acesta, probabilitățile tranzițiilor de vibrație sunt determinate de suprapunerea funcțiilor de undă de vibrație ale nivelelor ce se combină.

Dacă reprezentăm pentru fiecare nivel funcția de undă de vibrație pe treapta corespunzătoare (vezi § 20.3, p. 695), obținem imaginea reprezentată în figura 25.7. Integrala de suprapunere este mare dacă maximele funcțiilor de undă pentru stările ce se combină se situează în aceeași domenii de valori ale lui  $p$ . Dat fiind că majoritatea maximelor este situată în vecinătatea punctelor de întoarcere ale mișcării clasice, ajungem la concluzia că probabilitatea maximă se va obține în cazul tranzițiilor pentru care punctele de întoarcere ale mișcării clasice corespund aceleiași distanțe dintre nuclee, adică se situează pe aceeași linie verticală (vezi fig. 25.3 și 25.4).

Evident că condiția de egalitate a distanțelor dintre nuclee pentru punctele de întoarcere este numai aproximativă. Ea se justifică cu atât mai bine cu cât numerele cuantice de vibrație ale nivelelor ce se combină sunt mai mari. Condiția este îndeplinită în mai mică măsură în cazul nivelelor de vibrație joase, iar în cazul nivelului de vibrație de zero, cînd maximul se găsește la  $p = p_0$ , trebuie dusă o dreaptă verticală pentru  $p = p_0$ . Cu cât curbele potențiale sunt mai înguste, cu atât maximele funcțiilor de undă sunt mai pronunțate și cu atât mai bine se respectă principiul lui Franck și Condon.

\* Dacă neglijăm dependența probabilităților tranziției de puterea a patra a frecvenței, care variază puțin din cauză că  $\Delta E_{vib} \ll \Delta E_{el}$ .

Dat fiind că în cazul unor numere cuantice de vibrație mari funcțiile de undă oscilează rapid, în medie produsul lor este mic. Sînt posibile însă cazurile în care funcțiile se suprapun în așa fel încît integrala poate lua accidental valori suficient de mari. Dimpotrivă, în alte cazuri valorile integralei pot fi extrem de mici. Aceasta explică posibilitatea apariției unor bande anormal de intense și anormal de slabe. Pentru cazuri concrete se pot efectua calcule

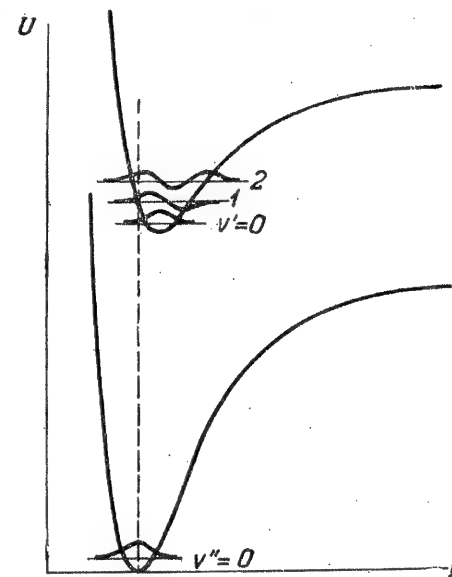


Fig. 25.7. — Funcțiile de undă de vibrație pentru nivelele electronice de vibrație ce se combină.

ale valorilor integralei de suprapunere. Asemenea calcule sînt îngreuiate însă de faptul că funcțiile de vibrație reale diferă de funcțiile proprii ale oscilatorului armonic și de cele mai multe ori nu se cunosc decît cu o precizie insuficientă. Trebuie menționat de asemenea că însăși formula (25.2) este numai aproximativă, deoarece în (17.98) se neglijează dependența lui  $F_{nn}(p)$  de  $p$ .

### § 25.3. CARACTERIZAREA GENERALĂ A STRUCTURII DE ROTATIE A BANDELOR ELECTRONICE DE VIBRAȚIE

Să trecem acum la analiza structurii de rotație a bandelor electronice de vibrație și să începem [tratarea cu caracterizarea generală a acestei structuri [46].

Structura de rotație a bandelor electronice de vibrație este determinată de variația energiei de rotație cu ocazia tranziției corespunzătoare  $\Delta E_{rot} = E'_{rot} - E''_{rot}$ , unde, în conformitate cu (19.23), pentru ni-

velele de rotație ale stării electronice de vibrație superioare avem  $E'_{\text{rot}} = B'_v J'(J' + 1)$  și, în mod analog pentru nivelele de rotație ale stării electronice de vibrație inferioare, avem  $E''_{\text{rot}} = B''_v J''(J'' + 1)$ . Ne limităm numai la termenul fundamental din expresia corespunzătoare energiei de rotație, fără să ținem seama de mica corecție condiționată de întinderea centrifugală (vezi 19.38)). În felul acesta

$$\Delta E_{\text{rot}} = B'_v J'(J' + 1) - B''_v J''(J'' + 1). \quad (25.3)$$

Constantele de rotație pentru stările superioară și inferioară, sînt de regulă diferite și numai în anumite cazuri coincid aproximativ. Principala deosebire dintre ele este condiționată în ce mai mare parte de deosebirea dintre stările electronice, și anume de modificarea distanței de echilibru  $\rho_e$  dintre nuclee cu ocazia trecerii moleculei dintr-o stare electronică în alta. Așa cum s-a menționat, în cazul excitației electronice a moleculei, de regulă  $\rho_e$  crește; aceasta duce la o creștere a momentului de inerție și la o micșorare a constantei de rotație. De aceea, de regulă  $B' < B''$ . Este posibil însă și cazul invers:  $B' > B''$ , mai ales atunci cînd tranziția nu are loc între o stare normală și una excitată, ci între două stări excitate. În afară de dependența valorii lui  $B$  de starea electronică există și o oarecare dependență de starea de vibrație, dată de formula (20.111) (în care  $\alpha_e$  este diferit pentru starea electronică inferioară și cea superioară).

Pentru exemplificare putem cita valorile constantelor de rotație  $B'_v$  și  $B''_v$ , pentru tranziția dintre stările electronice  $A^1\Sigma^+$  și  $C^1\Sigma^+$  ale moleculei BeO, egale (în  $\text{cm}^{-1}$ ) cu  $B'_0 = 1,6422$ ,  $B'_1 = 1,6232$ ,  $B'_2 = 1,6052$ , și  $B'_0 = 1,5691$ ,  $B'_1 = 1,5536$  și, respectiv,  $B'_2 = 1,5363$ .

În cazul tranzițiilor electronice în general, pentru numărul cuantic de rotație  $J$  este valabilă regula de selecție obișnuită (4.156) pentru momentele impulsului:

$$\Delta J = J' - J'' = \pm 1, 0. \quad (25.4)$$

Pentru modificarea energiei de vibrație cu ocazia tranzițiilor electronice de vibrație sînt aplicabile toate formulele deduse pentru variația energiei de vibrație în cazul tranzițiilor de vibrație pure (vezi § 20.7, formulele (20.134) – (20.141)). Pentru ramurile R, P și Q avem:

$$\begin{aligned} \text{ramura R} \quad \Delta E &= \nu_0 + (B' + B'')J' + (B' - B'')J'^2 = \\ (\Delta J = J' - J'' = +1) \quad &= \nu_0 + 2B' + (3B' - B'')J'' + (B' - B'')J''^2, \end{aligned} \quad (25.5)$$

$$\begin{aligned} \text{ramura P} \quad \Delta E &= \nu_0 - 2B' - (3B'' - B')J' + (B' - B'')J'^2 = \\ (\Delta J = J' - J'' = -1) \quad &= \nu_0 - (B' + B'')J'' + (B' - B'')J''^2, \end{aligned} \quad (25.6)$$

$$\begin{aligned} \text{ramura Q} \quad \Delta E &= \nu_0 + (B' - B'')J'(J' + 1) = \\ (\Delta J = J' - J'' = 0) \quad &= \nu_0 + (B' - B'')J''(J'' + 1). \end{aligned} \quad (25.7)$$

Dacă se introduce numărul întreg  $m$ , unde

$$\left. \begin{aligned} m &= J' && \text{pentru ramura R, } m = 1, 2, 3, \dots, \\ m &= -J'' && \text{pentru ramura P, } m = -1, -2, -3, \dots, \\ m &= J' = J'' && \text{pentru ramura Q, } m = 1, 2, 3, \dots, \end{aligned} \right\} \quad (25.8)$$

formulele (25.5)–(25.7) capătă forma:

$$\text{ramurile R și P} \quad \Delta E = \nu_0 + (B' + B'')m + (B' - B'')m^2, \quad (25.9)$$

$$\text{ramura Q} \quad \Delta E = \nu_0 + (B' - B'')m(m + 1). \quad (25.10)$$

Aici  $\nu_0$  este frecvența tranziției electronice de vibrație corespunzătoare la  $m = 0$  (frecvența liniei de zero).

Deosebirea esențială dintre structura de rotație a spectrelor electronice de vibrație și structura de rotație a spectrelor de vibrație din domeniul infraroșu constă în aceea că mărimea  $B' - B''$  poate lua valori apreciabile; în unele cazuri, deosebirea dintre  $B'$  și  $B''$  poate atinge cîteva zeci de procente. De aceea, o dată cu creșterea lui  $m$ , termenul pătratic  $(B' - B'')m^2$  din formula (25.9) poate crește foarte rapid în valoare absolută, putînd deveni mai mare decît termenul liniar  $(B' + B'')m$ ; aceasta duce la îndesarea liniilor pentru una dintre ramuri și o răsturnare a ei, fapt ilustrat cel mai bine pe cale grafică cu ajutorul așa-zisei diagrame Fortrat (fig. 25.8). După axa absciselor se ia frecvența tranzițiilor, iar după axa ordonatelor valorile absolute ale lui  $m$ . În conformitate cu formulele (25.9) și (25.10), fiecare ramură dă o parabolă. Dacă  $B' < B''$ , atunci în ramura R semnele termenilor liniar și pătratic sînt opuse și, pentru o anumită valoare a lui  $m$ , valoarea frecvenței atinge un maxim, iar după aceea începe să scadă (fig. 25.8 a). Se obține o limită înspre lungimile de undă mici a bandei sub forma unei margini nete în dreptul căreia se produce îndesarea liniilor: capul bandei. Se spune că banda este „degradată” înspre lungimile de undă mai mari, înspre roșu. Dacă  $B' > B''$ , atunci capul se formează în ramura P și corespunde capului dinspre lungimile de undă mari ale bandei (fig. 25.8 b); în acest caz se obține o degradare înspre lungimile de undă mai mici, înspre violet. Poziția capului se poate obține din (25.9), luînd  $\frac{dv}{dm} = 0$ , ceea ce dă

$$m_{\text{max}} = -\frac{B' + B''}{2(B' - B'')}. \quad (25.11)$$

Introducînd această expresie din nou în (25.9), se obține distanța dintre cap și linia de zero:

$$\nu_{\text{max}} - \nu_0 = -\frac{(B' + B'')^2}{4(B' - B'')} \quad (\text{ramurile R și P}). \quad (25.12)$$

Dacă banda în cauză nu este rezolvată sau este parțial rezolvată, linia de zero nu poate fi determinată experimental și sîntem nevoiți să măsurăm poziția capului. Chiar atunci cînd nu se reușește să se rezolve banda (înspre roșu sau violet) putem decide dacă are loc cazul  $B' < B''$  sau  $B' > B''$ . Așa cum s-a menționat mai înainte (p. 906), primul caz este cel mai frecvent și de aceea degradarea înspre roșu (în ramura R) se întîlnește mai des.

După cum arată diagramele din figura 25.8, în bandă, în vecinătatea capului, are loc o suprapunere a liniilor ramurii care formează capul. În cazul existenței ramurii  $Q$  (ceea ce are loc pentru toate tranzițiile, cu excepția tranzițiilor  $\Sigma - \Sigma$ , vezi mai jos, p. 920), în vecinătatea liniei de zero se formează (dacă constantele de rotație  $B'$  și  $B''$  nu diferă prea mult) o îndesare a liniilor acestei ramuri, îndesare care dă naștere la un al doilea cap. Din formula (25.10) și din diagramele prezentate în figura 25.8, rezultă că degradarea celui de-al doilea cap este aceeași ca și a primului pentru  $B' < B''$  înspre roșu (capete în ramurile  $R$  și  $Q$ ), iar pentru  $B' > B''$  înspre violet (capete din ramurile  $P$  și  $Q$ ).

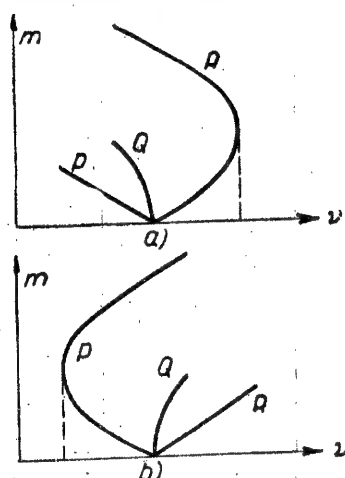


Fig. 25.8. — Diagrama lui Fortrat: a — cazul  $B' < B''$ ; b — cazul  $B' > B''$ .

Chiar în cazul bandelor nerezolvate (în care însă în afară de capul din ramurile  $R$  sau  $P$  se observă și capul din ramura  $Q$ ), cu ajutorul capului din ramura  $Q$  se poate determina cu o precizie apreciabilă poziția liniei de zero. În conformitate cu (25.10), prima linie din ramura  $Q$  corespunde frecvenței  $\nu = \nu_0 + 2(B' - B'')$ ; valoarea acestei frecvențe determină poziția capului. Distanța dintre acesta și linia de zero este

$$\nu_{\text{marg}} - \nu_0 = 2(B' - B'') \quad (\text{ramura } Q). \quad (25.13)$$

Dincolo de linia de zero (în partea opusă capului din ramura  $R$  sau  $P$ , în „coada” bandei) are loc o suprapunere a liniilor aparținând tuturor celor trei ramuri. Aceasta duce la o structură complicată a bandei.

Aspectul bandei se poate complica și mai mult în cazul existenței citorva ramuri de fiecare tip, situație ce se poate întâmpla ca urmare a existenței structurii fine a nivelelor electronice; în același timp, liniile de rotație se pot despică ca urmare a ridicării dublei degenerări a nivelelor electronice cu  $\Lambda \neq 0$  (vezi mai jos, § 25.4).

Aspectul bandelor electronice de vibrație depinde în foarte mare măsură de dispersia aparatelor spectrale utilizate. În cazul unei dispersii mici, banda apare continuă și de-abia se observă unul sau două capete cu o degradare într-o parte sau alta. O dată cu creșterea dispersiei, mai întâi se rezolvă coada bandei, iar după aceea și celelalte porțiuni ale ei. În cazul unei dispersii foarte mari dispăre în general aspectul de bandă și se obține un spectru de linii. În acest caz este importantă nu numai valoarea absolută a dispersiei, ci și relația dintre mărimea dispersiei și valoarea constantei de rotație. În cazul unor constante de rotație mici, este necesară pentru rezolvarea bandei o dispersie mai mare față de cazul constantelor de rotație cu valori apreciabile.

## § 25.4. INTERACȚIUNEA DINTRE MIȘCAREA ELECTRONICĂ ȘI CEA DE ROTAȚIE

Structura de rotație a bandelor electronice de vibrație depinde în mare măsură de proprietățile stărilor electronice ce se combină. Cu acest prilej este necesar să se țină seama de interacțiunea dintre mișcarea electronică și cea de rotație [50].

Clasificarea cazurilor posibile de interacțiune dintre mișcarea electronică și cea de rotație a fost dată de către Hund [329]. Aceste cazuri se deosebesc prin tipul de cuplaj al momentelor — ordinea diferită de compunere a momentelor electronice și de rotație — și sînt numite de obicei „cazuri Hund”. Principalele două cazuri sînt cazurile Hund *a* și *b*, care au loc după cum despicarea de multipleți, condiționată de interacțiunea spin-orbită este mare sau mică în comparație cu distanțele dintre nivelele de rotație.

**Cazul a** are loc atunci cînd interacțiunea spin-orbită este suficient de mare și trebuie luată în considerare înaintea rotației. Așa cum am mai subliniat, cîmpul electric din interiorul moleculei nu acționează direct asupra spinului. Pentru  $\Lambda \neq 0$ , în cazul unei interacțiuni spin-orbită mari, spinul se orientează față de axa moleculei. Proiecția lui pe axa moleculei este determinată de numărul cuantic  $m_s$ , care ia valorile  $S, S - 1, \dots, -S$ , adică  $2S + 1$  valori. Prin analogie cu  $L$  și  $\Lambda$ , proiecția vectorului  $S$  se notează cu  $\Sigma$ , adică

$$\Sigma = m_s = S, S - 1, \dots, -S, \quad (25.14)$$

dar, spre deosebire de  $\Lambda$ ,  $\Sigma$  poate fi atît pozitiv, cît și negativ. Proiecția totală a momentelor electronice pe axa moleculei este egală cu suma dintre proiecțiile momentelor orbital și de spin. Ea se notează de obicei cu  $\Omega$ :

$$\Omega = \Lambda + \Sigma = \Lambda + S, \Lambda + S - 1, \dots, \Lambda - S. \quad (25.15)$$

Valoarea lui  $\Omega$  se trece lîngă  $\Lambda$  cu ajutorul unui indice inferior, scris în dreapta; un alt indice superior, scris în stînga lui  $\Lambda$ , caracterizează multiplicitatea  $\kappa = 2S + 1$ , analog cu notația  ${}^{\kappa}L$ , corespunzătoare nivelelor atomice, în cazul cuplajului normal. De exemplu, pentru  $\Lambda = 1$  și  $S = 1$  ( $\kappa = 3$ ),  $\Sigma = 1, 0, -1$ ,  $\Omega = \Lambda + \Sigma = 2, 1, 0$  și se obțin stările  ${}^3\Pi_2, {}^3\Pi_1, {}^3\Pi_0$ .

Interacțiunea spin-orbită conduce la despicarea nivelului cu  $\Lambda$  dat în  $2S + 1$  nivele cu valori diferite ale lui  $\Omega$ ; în exemplul prezentat, în trei nivele. Se obține un termen de multipleți pentru care energia suplimentară a nivelelor este dată de formula (vezi [46], p. 159)

$$\Delta E_{\Omega} = A \Lambda \Sigma, \quad (25.16)$$

analogă formulei (9.35) pentru interacțiunea spin-orbită din cazul atomilor. În locul produsului scalar al vectorilor  $L$  și  $S$ , în (25.16) intervine produsul proiecțiilor lor  $\Lambda$  și  $\Sigma$ . Mărimea despicării este determinată de

valoarea constantei  $A$ , care caracterizează interacțiunea spin-orbită, *factorul molecular al despicării de multipleti*. Spre deosebire de regula intervalului (9.36) pentru multipletii din spectrele atomice, nivelele cu valori diferite ale lui  $\Omega$  se obțin echidistante

$$\Delta E_{\Omega, \Omega+1} = A \Lambda. \quad (25.17)$$

Pentru stările  $\Pi$  ( $\Lambda = 1$ ), valorile posibile ale lui  $\Omega$  și nivelele corespunzătoare sînt

$$\Lambda=1 \left\{ \begin{array}{ll} S = \frac{1}{2}, \Sigma = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, & \Omega = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, \\ S = 1, \Sigma = 1, 0, -1 & \Omega = 2, 1, 0, \\ S = \frac{3}{2}, \Sigma = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}, & \Omega = \frac{5}{2}, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \\ S = 2, \Sigma = 2, 1, 0, -1, -2 & \Omega = 3, 2, 1, 0, -1, \end{array} \right. \quad (25.18)$$

Pentru stările  $\Delta$  ( $\Lambda = 2$ ), avem în mod analog

$$\Lambda=2 \left\{ \begin{array}{ll} S = \frac{1}{2}, \Sigma = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, & \Omega = \frac{5}{2}, \frac{3}{2}, \\ S = 1, \Sigma = 1, 0, -1, & \Omega = 3, 2, 1, \\ S = \frac{3}{2}, \Sigma = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}, & \Omega = \frac{7}{2}, \frac{5}{2}, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, \\ S = 2, \Sigma = 2, 1, 0, -1, -2, & \Omega = 4, 3, 2, 1, 0, \end{array} \right. \quad (25.19)$$

Toate nivelele sînt dublu degenerate, inclusiv nivelele cu  $\Omega = 0$ .

Obținem valorile posibile ale proiecției totale  $m_J$  a vectorului  $L + S$ , ținînd seama de faptul că  $m_L = \pm \Lambda$  și considerînd sumele  $\Lambda + \Sigma$  și  $-\Lambda - \Sigma$  ( $\Sigma' = S, S-1, \dots, -S$ ); în total  $m_J$  ia  $2(2S+1)$  valori. În cazul unui  $\Sigma$  dat, valorilor  $\Lambda + \Sigma$  și  $-\Lambda - \Sigma$  le corespunde aceeași energie, deoarece orientarea proiecției momentului orbital nu este esențială și, dacă  $m_L$  și  $\Sigma$  schimbă simultan semnele, aceasta nu se poate resimți asupra valorii energiei. În formula (25.16) intervine valoarea absolută  $\Lambda$  a proiecției momentului orbital și nu  $m_L$ . Din punctul de vedere al reprezentărilor intuitive avem tabela reprezentată în figura 25.9 pentru cazurile

$$\Lambda = 1, S = 1 \text{ și } \Lambda = 1, S = \frac{1}{2}.$$

Pentru fiecare nivel cu o valoare dată a lui  $\Omega$  trebuie ținut seama de compunerea momentului cinetic electronic total, orientat după axa moleculei, cu momentul cinetic de rotație pentru a da momentul cinetic total al moleculei. În conformitate cu reprezentările intuitive avem tabela reprezentată

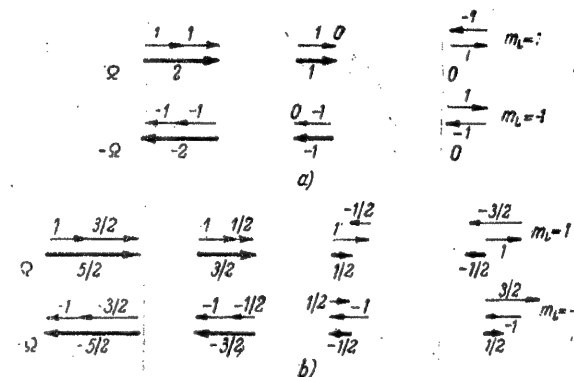


Fig. 25.9. — Compunerea proiecțiilor momentelor orbital și de spin în cazul Hund a: a — pentru  $\Lambda = 1$ ,  $S = 1$ , b — pentru  $\Lambda = 1$ ,  $S = 1/2$ .

în figura 25.10 a: momentele electronice orbital și de spin efectuează o precesie în jurul axei moleculei, dînd vectorul  $\Omega = \Lambda + \Sigma$ , orientat după axa moleculei. Compunîndu-se cu momentul de rotație  $R$ , orientat perpendicular pe axă, acest vector formează momentul total al impulsului  $J$ , în jurul căreia efectuează mișcări de precesie  $\Omega$  și  $R$ .

Numărul cuantic  $J$  poate lua valori începînd cu valoarea minimă  $\Omega$ , corespunzătoare cazului cînd momentul de rotație este nul și, prin urmare,  $J = \Omega$ . În felul acesta

$$J = \Omega, \Omega + 1, \Omega + 2, \dots \quad (25.20)$$

În cazul în care  $\Omega < 0$  (de exemplu pentru nivelul  $^4\Pi_{-1}$ ), în (25.20) trebuie luată valoarea absolută  $|\Omega|$  a numărului cuantic  $\Omega$ . În conformitate cu legea generală de cuantificare,  $J$  este întreg în cazul unui  $\Omega$  întreg și semiîntreg în cazul unui  $\Omega$  semiîntreg.

Se poate arăta că energia de rotație se determină cu ajutorul formulei aproximative [47], [46]

$$E_{\text{rot}} = B [J(J+1) - \Omega^2]. \quad (25.21)$$

Această formulă poate fi obținută ca un caz particular al formulei (19.74) pentru energia de rotație a unui giroscop alungit. Într-adevăr,  $\Omega$  reprezintă proiecția vectorului  $J$  pe axa moleculei, adică coincide cu  $K$ , iar constanta de rotație  $A$  corespunde momentului de inerție  $I_A$  al electronilor față de axa moleculei (moment destul de mic), iar termenul  $AK^2 = A\Omega^2$  trebuie tratat drept energie electronică. Incluzînd în energia de rotație termenii  $BJ(J+1)$  și  $-BK^2 = -B\Omega^2$ , obținem (25.21).

Cazul descris de compunere a momentelor cantității de mișcare reprezintă tocmai cazul Hund *a*. Drept rezultat pentru fiecare componentă a termenului de multiplu se obține câte o succesiune de nivele de rotație. În figura 25.11 este arată așezarea nivelelor de rotație pentru termenul electronic  $^3\Pi$ .

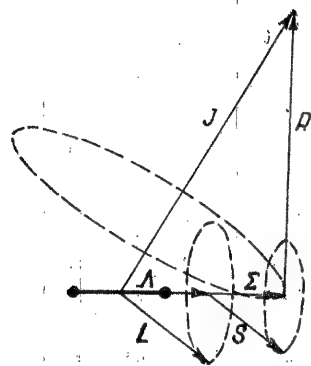


Fig. 25.10. — Schema de compunere a momentelor în cazul Hund *a*.

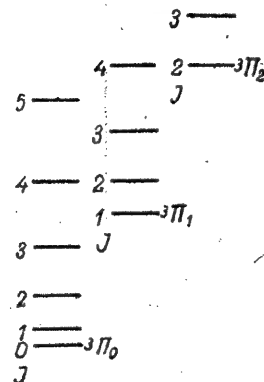


Fig. 25.11. — Schema nivelelor de rotație pentru termenul  $^3\Pi$  în cazul Hund *a*.

Cazul *b* se obține dacă se poate neglija cuplajul dintre spin și axă, ceea ce are loc în cazul unei interacțiuni spin-orbită foarte slabe. În acest caz se ia în considerare mai întâi rotația, iar după aceea spinul. Proiecția momentului orbital se compune cu momentul de rotație, dând momentul rezultat *R*, care apoi se compune cu momentul de spin *S*, pentru a da momentul total al moleculei *J*.

Din punct de vedere intuitiv avem tabela reprezentată în fig. 25.12: momentul electronic orbital efectuează o precesie în jurul axei moleculei, dând vectorul *A*, orientat după axa moleculei; acest vector se compune cu momentul de rotație *R'*, orientat perpendicular pe axa moleculei, formând momentul *R*, în jurul căruia efectuează precesii *A* și *R'*. La rândul său, momentul *R* se compune cu momentul *S* pentru a da momentul total *J*, în jurul căruia efectuează precesii *R* și *S*.

Compunerea lui *A* și *R'* pentru a da momentul *R* se face analog compunerii lui *Ω* și *R* pentru a da momentul *J*. Momentul *R* se cuantifică și numărul cuantic *R* ia valorile

$$R = \Lambda, \Lambda + 1, \Lambda + 2, \dots, \quad (25.22)$$

adică toate valorile întregi începând cu *Λ*. Pentru nivelele  $\Pi$ , acestea sînt valorile 1, 2, 3, ..., iar pentru nivelele  $\Delta$  — valorile 2, 3, 4. Evident că pentru

nivelele  $\Sigma$  are loc tocmai cazul *b*; în acest caz, spinul nu poate da o proiecție pe axa moleculei, deoarece interacțiunea lui cu momentul orbital este nulă ca urmare a egalității cu zero a proiecției momentului orbital. Pentru nivele  $\Sigma$ , *R* reprezintă un moment de rotație pură și numărul cuantic *R* ia valorile 0, 1, 2, ... care încep cu zero.

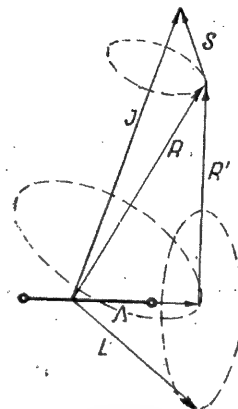


Fig. 25.12. — Schema de compunere a momentelor pentru cazul Hund *b*.

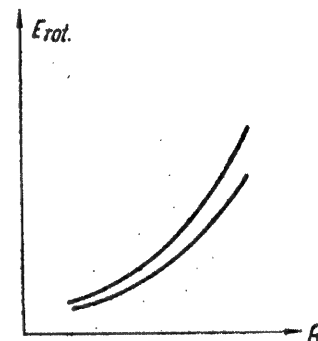


Fig. 25.13. — Despicarea de dubleti în cazul Hund *b* pentru termenul  $^3\Sigma$ .

Energia de rotație se determină cu ajutorul formulei

$$E_{\text{rot}} = B[R(R + 1) - \Lambda^2], \quad (25.23)$$

analogă cu formula 25.21.

La compunerea momentelor *R* și *S*, pentru a da momentul *J*, pentru fiecare valoare *R* se obțin  $2S + 1$  valori ale lui *J*:

$$J = R + S, R + S - 1, \dots, |R - S|. \quad (25.24)$$

Ca urmare a interacțiunii dintre momentul de rotație și cel de spin, în cazul unei valori date a lui *R* energia depinde de *J* și fiecare nivel se despică în  $2S + 1$  componente. În felul acesta se obține o despicare de multiplu a nivelelor de rotație.

Mărimea despicării de multiplu a nivelelor de rotație crește liniar cu creșterea lui *R*, ceea ce din punctul de vedere fizic este explicabil, deoarece o dată cu creșterea momentului de rotație *R* trebuie să crească și interacțiunea lui cu momentul de spin, proporțional cu produsul scalar *RS*. În figura 25.13 este reprezentată dependența energiei de rotație de numărul cuantic *R* pentru cazul stărilor de dublu  $^3\Sigma$ . Fiecărei valori *R* îi corespund două valori,  $J = R - \frac{1}{2}$  și  $J = R + \frac{1}{2}$ , și se obțin două nivele, între care distanța este proporțională cu *R*.

Cazurile Hund *a* și *b* sînt cazuri extreme și sînt posibile și cazuri intermediare. În cazul unei despicări de multipleteți nu prea mari, pe măsura creșterii numărului cuantic de rotație, adică o dată cu creșterea vitezei de rotație, se perturbă cuplajul dintre *S* și *A* și, în sfîrșit, începe să predomin

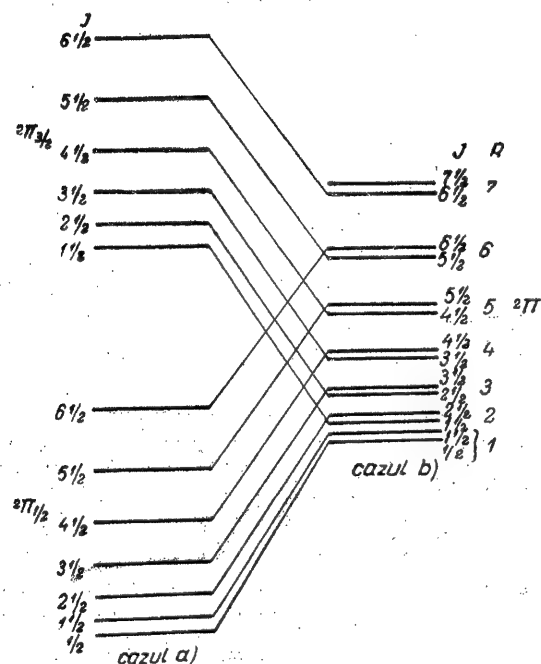


Fig. 25.14. — Comparație între cazul Hund *a* și cazul Hund *b* corespunzînd termenului  $2\Pi$ .

cuplajul dintre *S* și *R*, adică se produce ruperea cuplajului (*S*, *A*). Din punctul de vedere al reprezentărilor intuitive, viteza de rotație devine mai mare decît viteza precesiei. Putem stabili o corespondență între nivele de energie din cazurile *a* și *b* și efectuăm apoi calculul trecerii de la un caz la celălalt [330].

În figura 25.14 este arătată corespondența dintre nivelele de rotație, corespunzătoare celor două cazuri, pentru termenul  $2\Pi$ . În conformitate cu regula generală, cu ocazia trecerii de la un caz-limită la celălalt nu trebuie să se intersecteze nivelele cu aceleași valori ale numărului cuantic *J*, care își păstrează semnificația (vezi p. 472). Pe măsură ce ne apropiem de cazul *b*, nivelele cu aceleași valori ale lui *R* se apropie o dată cu creșterea lui *J*, în timp ce nivelele cu aceleași valori ale lui *J* se depărtează, deoarece ei aparțin unor valori diferite ale lui *R*, iar distanțele dintre nivelele de rotație vecine cresc o dată cu creșterea lui *R*.

În cazul unui spin egal cu zero, adică în cazul nivelelor de singleteți, deosebirea dintre cazurile *a* și *b*, evident, dispare. Momentul electronic *A* se compune cu momentul de rotație *R* pentru a da momentul total *R* = *J*; numărul cuantic *J* ia valorile întregi

$$J = \Lambda, \Lambda + 1, \Lambda + 2, \dots, \quad (25.25)$$

iar energia de rotație devine

$$E_{\text{rot}} = B [J(J + 1) - \Lambda^2]. \quad (25.26)$$

Formulele (25.25) și (25.26) pot fi obținute din formulele (25.20) și (25.21) pentru cazul *a*, pentru  $\Omega = \Lambda$  (deoarece în (25.15)  $\Sigma$  este nul), și din formulele (25.22) și (25.23) pentru cazul *b*, pentru  $R = J$  (deoarece în (25.24) *S* este nul).

În afară de cazurile *a* și *b* și a celor intermediare dintre ele, în principiu sînt posibile și alte cazuri de cuplaj, care se notează de obicei drept cazuri Hund *c*, *d* și *e*. În cazul *c*, în ipoteza unui cuplaj intens (*L*, *S*),  $L + S = J_{el}$  și vectorul  $J_{el}$  dă proiecția  $\Omega$ , iar apoi  $\Omega + R = J$ . În cazul *d*, momentul *L* este mai puternic legat de rotație decît de axa moleculei; el se compune cu momentul de rotație *R*:  $R + L = R$ , iar apoi  $R + S = J$ . În cazul *e*, momentul de rotație *R*, în ipoteza unui cuplaj puternic (*L*, *S*) și a lipsei legăturii dintre *L* și axa moleculei, se compune cu  $L + S = J_{el}$ , dînd  $J = R + J_{el}$ . Cazurile *c* și *d* se întîlnesc mult mai rar decît cazurile *a* și *b*, iar cazul *e* practic nu se întîlnește de loc.

În cazul nivelelor cu  $\Lambda \neq 0$ , care sînt dublu degenerate, în afară de complicarea structurii condiționată de existența spinului (pentru  $S \neq 0$ ), se observă efectul *dedublării*  $\Lambda$ . El constă în despicarea nivelelor dublu degenerate sub acțiunea rotației. În lipsa rotației, energiile stărilor electronice pozitivă și negativă pentru un  $\Lambda$  dat coincid; iar în cazul existenței rotației energiile lor diferă, și anume cu atît mai mult cu cît rotația moleculei este mai intensă. Datorită acestui fapt, fiecare nivel de rotație se despică în două, cu atît mai mult cu cît numărul cuantic *J* este mai mare; spre deosebire de despicarea de spin, în cazul *b* despicarea  $\Lambda$  crește proporțional cu pătratul numărului cuantic. Mărimea absolută a despicării nu este mare: ea reprezintă fracțiuni de  $\text{cm}^{-1}$ , și chiar în cazul unor rotații apreciabile nu depășește cîtiva  $\text{cm}^{-1}$ .

În tratarea structurii nivelelor de energie condiționate de interacțiunea dintre mișcarea electronică și rotație, un rol important îl joacă proprietățile de simetrie.

Am văzut că nivelele  $2$  ( $\Lambda = 0$ ) pot fi atît pozitive, cît și negative, iar nivelele cu ( $\Lambda \neq 0$ ) ( $2$ ,  $\Delta$  ș.a.m.d.) sînt dublu degenerate și corespund unei stări pozitive și uneia negative. În cazul *dedublării*  $\Lambda$ , unul dintre nivele devine pozitiv, iar celălalt negativ. Proprietatea de pozitivitate sau de negativitate a stării electronice este determinată în raport cu oglindirea într-un plan care trece prin axa moleculei.

Nivelele de rotație pot fi de asemenea împărțite în pozitive și negative în raport cu oglindirea în originea coordonatelor (vezi § 19.1, p. 640). Nivelele de rotație consecutive prezintă o simetrie opusă, adică are loc o alternare de nivele pozitive și negative. Dacă considerăm numai rotația pură, atunci,



în cazul unui număr cuantic de rotație par, nivelele sînt pozitive, iar în cazul unuia impar sînt negative.

Pozitivitatea sau negativitatea nivelului structurii de rotație a stării electronice este determinată de pozitivitatea sau de negativitatea stării electronice, cum și de alternarea nivelului de rotație pozitive și negative.

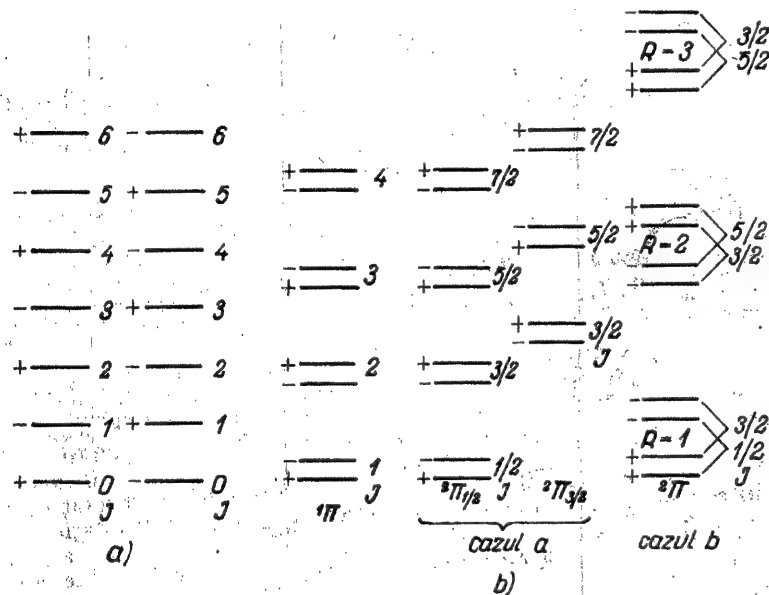


Fig. 25.15. — Simetria nivelurilor de rotație: a — pentru stările  $\Sigma^+$  și  $\Sigma^-$ ; b — pentru stările  $1\Pi$  și  $2\Pi$ .

Pentru stările  $\Sigma^+$ , nivelul de rotație de zero ( $R=0$ ) este pozitiv, nivelul următor ( $R=1$ ) este negativ ș.a.m.d., adică nivelele cu  $R$  par sînt pozitive, iar nivelele cu  $R$  impar negative; dimpotrivă, pentru stările  $\Sigma^-$ , în cazul unui  $R$  par, nivelele de rotație sînt negative, iar în cazul unui  $R$  impar pozitive (fig. 25.15 a). În cazul despărțirii de multipleti a nivelurilor de rotație (pentru stările  $\Sigma$  are loc cazul b, vezi mai sus, p. 913), toate componentele se bucură de aceeași simetrie.

Mai complicat se prezintă lucrurile pentru  $\Lambda \neq 0$ , adică pentru stările  $\Pi$ ,  $\Delta$ ,... Fiecare nivel de rotație devine dublu ca urmare a dedublării  $\Lambda$ , fiind format dintr-un subnivel pozitiv și altul negativ, însă în cazul nivelurilor de rotație consecutive subnivelul inferior devine alternativ cînd pozitiv, cînd negativ, așa cum se arată în figura 25.15 b pentru stările  $1\Pi$  și  $2\Pi$ , în ultimul caz separat pentru cazul a și separat pentru cazul b [47].

Legătura dintre proprietățile de pozitivitate și de negativitate pentru stările electronice și cele de rotație se obține în felul următor. Pozitivitatea și negativitatea sînt determinate de comportarea funcției de undă totale față de oglindirea tuturor coordonatelor în origine, adică a coordonatelor nucleelor și electronilor. Funcția de undă de rotație  $\psi_{rot}$  depinde de coordo-

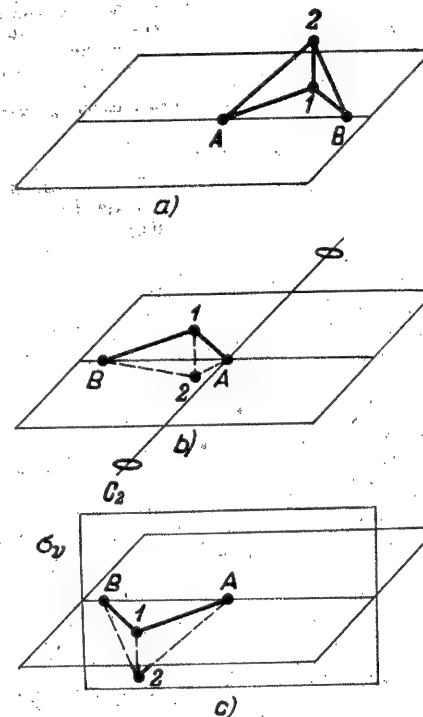


Fig. 25.16. — Legătura dintre oglindirea în origine și oglindirea în plan: a — așezarea inițială a electronului 2 și a nucleelor A și B; b — rezultatul rotației în jurul axei  $C_2$  și a nucleelor A și B; c — rezultatul unei oglindiri ulterioare în planul  $\sigma_v$ .

natele nucleelor și-și păstrează sau schimbă semnul după cum numărul cuantic de rotație este par sau impar\*.

Funcția de undă electronică depinde de coordonatele electronilor în raport cu nucleele. Oglindirea tuturor coordonatelor, atât a nucleelor, cât și a electronilor în origine, este echivalentă rotației moleculei cu  $180^\circ$  în jurul axei  $C_2$  perpendiculară pe axa moleculei, urmată de o oglindire

\* Oglindirea coordonatelor nucleelor în origine înseamnă schimbarea orientării axei moleculei pentru cea inversă; în cazul unui număr cuantic de rotație par,  $\psi_{rot}$  păstrează semnul, iar în cazul unuia impar îl schimbă; vezi § 19.9, p. 680.

intr-un plan care trece prin axa moleculei, fiind în același timp perpendicular pe axa  $C_2$  (fig. 25.16). Cu ocazia unei rotații de  $180^\circ$  în jurul axei  $C_2$ , coordonatele electronilor în raport cu nuclelele nu se schimbă și  $\psi_{el}$  rămâne de asemenea neschimbată. În felul acesta, operația de oglindire a tuturor coordonatelor în origine este echivalentă pentru funcția electronică cu operația de oglindire într-un plan  $\sigma_v$  care trece prin axa moleculei; am analizat această operație (vezi § 24.2, formulele (24.4) și (24.8)). Funcția de undă de vibrație, care depinde numai de distanța dintre nuclee, nu se schimbă în cazul unei oglindiri în origine. Prin urmare, comportarea funcției de undă totale a moleculei  $\psi = \psi_{el} \psi_{vibr} \psi_{rot}$ , cu ocazia oglindirii tuturor coordonatelor în origine, este determinată de pozitivitatea și de negativitatea funcției  $\psi_{rot}$  față de oglindirea coordonatelor nucleelor în origine și de pozitivitatea sau de negativitatea funcției  $\psi_{el}$  în raport cu oglindirea coordonatelor relative ale electronilor într-un plan care trece prin axa moleculei.

În cazul moleculelor formate din atomi identici, paritatea și imparitatea nivelelor este determinată de paritatea sau de imparitatea stării electronice. Toate nivelele de rotație ale unei stări electronice date au aceeași paritate.

Dat fiind că proprietatea  $(g, u)$  și proprietatea  $(+, -)$  determină în conformitate cu (24.11) proprietatea  $(s, a)$  — simetria și antisimetria stărilor — are loc o alternanță a nivelelor simetrice și antisimetrice: pentru stările electronice pare nivelele pozitive sînt simetrice, iar cele negative antisimetrice; dimpotrivă, pentru stările electronice impare nivelele pozitive sînt antisimetrice, iar cele negative simetrice.

## § 25.5. REGULILE DE SELECȚIE ȘI TIPURILE DE TRANZIȚII ELECTRONICE

Principalele tipuri de tranziții electronice în molecule biatomice sînt determinate de regulile de selecție ale radiației de dipol, atât generale, cît și particulare, valabile pentru cazurile de cuplaj  $a$  și  $b$  tratate în paragraful precedent.

În primul rînd, pentru momentul cinetic total al moleculei  $J$  este valabilă regula de selecție generală (4.156),  $\Delta J = 0, \pm 1$  (cu interdicția suplimentară (4.160) pentru tranziția  $J' = 0 \rightarrow J'' = 0$ ).

O regulă de selecție analogă,  $\Delta R = 0, \pm 1$ , are loc în cazul Hund  $b$  pentru momentul cinetic  $R = \Lambda + R'$  (vezi p. 913 și fig. 25.12). Drept rezultat, în cazul  $b$  sînt satisfăcute concomitent regulile de selecție  $\Delta J = 0, \pm 1$  și  $\Delta R = 0, \pm 1$ . Menționăm că, atunci cînd pentru caracterizarea nivelelor sînt necesare amîndouă numerele cuantice  $R$  și  $J$ , denumirea ramurilor  $R, Q$  și  $P$  se raportează la tranziții pentru care  $\Delta R = R' - R'' = 1, 0, -1$ .

Legat de clasificarea stărilor moleculei în pozitive și negative, există reguli de selecție care permit tranziții între stări cu simetrie opusă și interzic tranziții între stări cu aceeași simetrie:

$$+ \leftrightarrow -, \quad (25.27)$$

În cazul moleculelor care se bucură de un centru de simetrie, adică al moleculelor cu simetrie  $D_{\infty h}$ , stările electronice pare se combină cu cele impare:

$$g \leftrightarrow u. \quad (25.28)$$

## REGULILE DE SELECȚIE ȘI TIPURILE DE TRANZIȚII ELECTRONICE

Regula de selecție (25.27) se obține dintr-o dată dacă ținem seama de faptul că momentul de dipol schimbă semnul cu ocazia oglindirii tuturor coordonatelor în origine și de aceea funcțiile de undă totale ale moleculei, corespunzătoare stărilor inițiale și finale, trebuie să prezinte o simetrie opusă față de această operație (vezi sfîrșitul § 19.9, p. 680). Este important de menționat că această regulă de selecție se referă tocmai la funcția de undă totală a moleculei.

Regula de selecție (25.28) rezultă din faptul că momentul de dipol al electronilor  $P_e$ , care intervine în elementul de matrice (17.98), schimbă semnul cu ocazia oglindirii coordonatelor electronice în centrul de simetrie al moleculei și de aceea funcțiile de undă electronice trebuie să prezinte o simetrie opusă față de inversiune. Această regulă de selecție este valabilă și în cazul moleculelor formate din doi atomi izotopici, deoarece în cazul moleculelor homonucleare, la o substituție izotopică, se păstrează centrul de simetrie în raport cu mișcarea electronică și funcțiile de undă se împart în pare și impare. În cazul de față, simetria moleculei în raport cu mișcarea electronilor este  $D_{\infty h}$ , iar simetria moleculei în ansamblul  $C_{\infty v}$ .

Pentru moleculele homonucleare are loc de asemenea regula de selecție

$$s \leftrightarrow s, a \leftrightarrow a, \quad (25.29)$$

condiționată de proprietățile de simetrie ale funcției de undă totale ale moleculei în raport cu permutarea nucleelor identice, operație care duce la împărțirea stărilor moleculelor în simetrice ( $s$ ) și antisimetrice ( $a$ ). Regula de selecție (25.29) rezultă direct din invarianța momentului de dipol în raport cu permutarea nucleelor identice și este în acord cu relația (24.11) privind proprietățile  $(g, u)$ ,  $(+, -)$  și  $(s, a)$ .

Așa cum am văzut în § 24.2, principala caracteristică a stărilor electronice moleculare o constituie numărul cuantic  $\Lambda$ , care determină mărimea proiecției momentului cinetic orbital pe axa moleculei și este egal cu valoarea absolută a acestei proiecții. Pentru  $\Lambda$  are loc regula de selecție

$$\Delta \Lambda = 0, \pm 1. \quad (25.30)$$

În felul acesta sînt posibile tranzițiile  $\Sigma - \Sigma$ ,  $\Sigma - \Pi$ ,  $\Pi - \Pi$ ,  $\Pi - \Delta$ ,  $\Delta - \Delta$  ș.a.m.d. Aceste tranziții pot fi împărțite în trei tipuri:

tipul I — tranziții  $\Sigma - \Sigma$ , pentru care  $\Delta \Lambda = 0$  și  $\Lambda = 0$ ,

tipul II — tranziții  $\Sigma - \Pi$ ,  $\Pi - \Delta, \dots$ , pentru care  $|\Delta \Lambda| = 1$ ,

tipul III — tranziții  $\Pi - \Pi$ ,  $\Delta - \Delta, \dots$ , pentru care  $\Delta \Lambda = 0$  și  $\Lambda \neq 0$ .

Regula de selecție (25.30) reprezintă un caz particular al regulilor de selecție generale (4.172) pentru proiecția momentului cinetic. În cazul de față trebuie luat  $m' = \Lambda'$ ,  $m'' = \Lambda''$ . De observat că tranzițiile  $\Delta \Lambda = \Lambda' - \Lambda'' = 0$  sînt legate de componenta  $P_z = P_{||}$  a momentului de dipol după axa moleculei, iar tranzițiile  $\Delta \Lambda = \Lambda' - \Lambda'' = \pm 1$  de componentele  $P_x$  și  $P_y$  ale momentului de dipol perpendiculare pe axa moleculei, deci de  $P_{\perp}$ . În felul acesta regula de selecție (25.30) este analogă regulii de selecție pentru efectul Zeeman (vezi § 14.2).

Menționăm că, de obicei, la notarea tranzițiilor electronice se scrie mai întîi simbolul stării superioare, iar după aceea simbolul celei inferioare și în mod corespunzător tranzițiile se scriu  $\Lambda' - \Lambda''$ . De exemplu,  $\Sigma - \Pi$  reprezintă tranziția dintre starea superioară  $\Sigma$  și starea inferioară  $\Pi$ , iar  $\Pi - \Sigma$ , dimpotrivă, tranziția dintre starea superioară  $\Pi$  și starea inferioară  $\Sigma$ . Cu acest prilej emisia se notează  $\Lambda' \rightarrow \Lambda''$ , absorbția  $\Lambda' \leftarrow \Lambda''$  [342].

Pentru tranzițiile de primul tip,  $\Sigma - \Sigma$ , există o limitare suplimentară, legată de faptul că stările  $\Sigma$  pot fi atât pozitive,  $\Sigma^+$ , cît și negative,  $\Sigma^-$ . Sînt permise numai tranzițiile dintre stările  $\Sigma$  cu aceeași simetrie:

$$\Sigma^+ \rightarrow \Sigma^+, \Sigma^- \rightarrow \Sigma^-. \quad (25.31)$$

Tranzițiile dintre stările  $\Sigma^+$  și  $\Sigma^-$  sînt interzise.

Regula de selecție (25.31) se obține dacă ținem seama de faptul că în cazul tranzițiilor cu  $\Delta\Lambda = 0$ , ca urmare a simetriei axiale, este diferit de zero elementul de matrice al componente  $P_z = P_{11}$  a momentului de dipol

$$(P_z)_{\Lambda''\Lambda'} = \int \psi_{\Lambda''\Lambda'}(x) P_z(x) \psi_{\Lambda\Lambda'}(x) dx, \quad (25.32)$$

luat în raport cu funcțiile electronice  $\psi_{\Lambda''\Lambda'}(x) = \psi_{\Lambda''\Lambda'}(x)$  și  $\psi_{\Lambda\Lambda'}(x) = \psi_{\Lambda\Lambda'}(x)$  ale stărilor ce se combină. Pentru stările electronice, pozitivitatea și negativitatea sînt determinate în raport

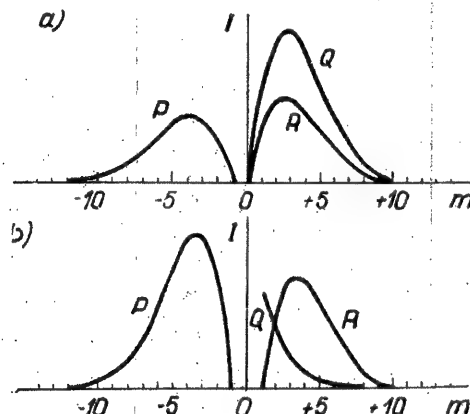


Fig. 25.17. — Distribuția intensităților în ramurile R, P și Q: a — pentru tranzițiile  $\Delta\Lambda = \pm 1$ ; b — pentru tranzițiile  $\Delta\Lambda = 0$  ( $\Lambda \neq 0$ ).

cu oglindirea într-un plan care trece prin axa moleculei (vezi (24.8)). Cu ocazia unei asemenea oglindiri,  $P_z$  nu se schimbă și, prin urmare, funcțiile  $\psi_{\Lambda''\Lambda'}(x)$  și  $\psi_{\Lambda\Lambda'}(x)$  trebuie să prezinte aceleași proprietăți de simetrie, adică să fie amîndouă pozitive sau amîndouă negative. Aceasta nu contrazică regula de selecție (25.27) referitoare la funcțiile de undă totale, care țin seama și de rotație; cu ocazia tranziției (25.31) se modifică simetria stărilor de rotație și stările de rotație pozitive se combină cu cele negative.

Tranzițiile de cele trei tipuri diferă substanțial din punctul de vedere al structurii lor de rotație. Pentru tranzițiile de primul tip,  $\Sigma \rightarrow \Sigma$ , există o regulă de selecție suplimentară care interzice apariția ramurii Q, fiind permisă numai apariția ramurilor R și P. Pentru tranzițiile de tipul al doilea, în particular pentru tranzițiile  $\Sigma \rightarrow \Pi$  (și  $\Pi \rightarrow \Sigma$ ), apar toate cele trei ramuri R, P și Q, iar distribuția intensităților în ramura centrală Q este de același tip ca în ramurile R și P, cu un maxim în dreptul unei anumite valori a lui J (fig. 25.17 a; vezi și fig. 20.14, p. 721). Pentru tranzițiile de tipul al treilea, în particular pentru tranzițiile  $\Pi \rightarrow \Pi$ , sînt iarăși posibile toate cele trei ramuri, numai că în ramura Q intensitatea descrește rapid o dată cu creșterea numărului cuantic, fără să atingă un maxim (fig. 25.17 b), și în general această ramură este slabă.

Interdicția ramurii Q pentru tranzițiile  $\Sigma \rightarrow \Sigma$  constituie o consecință a regulilor de selecție (25.27) și (25.31). Nivelele de rotație consecutive în cazul stării electronice  $\Sigma$  sînt alternativ pozitive și negative (vezi paragraful anterior, p. 916, fig. 25.15), tranzițiile de tipul R—R dintre nivelele cu aceeași simetrie și cu aceleași valori ale numărului cuantic de rotație R (fig.

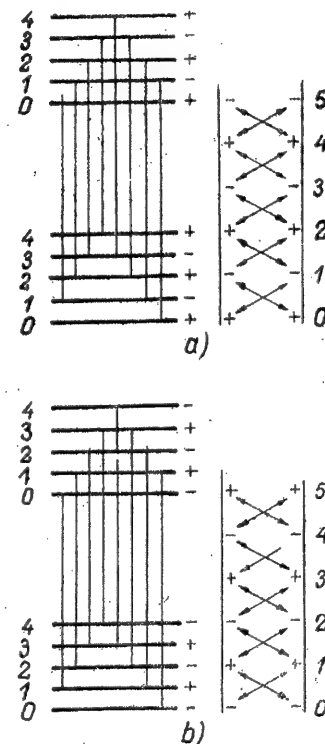


Fig. 25.18. — Tranziții între nivele de rotație: a — tranziții electronice  $\Sigma^+ \rightarrow \Sigma^+$ ; b — tranziții electronice  $\Sigma^- \rightarrow \Sigma^-$ .

25.18,  $\Delta R = 0$ ) sînt interzise; sînt permise numai tranzițiile de tipul  $R \pm 1 \rightarrow R$  dintre nivele cu simetrie diferită și cu valori ale lui R diferind cu unitatea ( $\Delta R = \pm 1$ ); aceste tranziții dau ramurile R și P, iar ramura Q lipsește.

La luarea în considerare a spinului se obține o nouă clasificare a tipurilor de tranziții electronice. Ca și în cazul atomilor, are loc regula de selecție aproximativă pentru momentul mecanic de spin total S (vezi (9.24)),  $\Delta S = 0$ . În conformitate cu această regulă de selecție și ținînd seama de

(25.30) și (25.31), se obțin următoarele tranziții posibile:

$$\left. \begin{array}{l} {}^1\Sigma^+ - {}^1\Sigma^+, {}^2\Sigma^+ - {}^2\Sigma^+, {}^3\Sigma^+ - {}^3\Sigma^+, \dots \\ {}^1\Sigma^- - {}^1\Sigma^-, {}^2\Sigma^- - {}^2\Sigma^-, {}^3\Sigma^- - {}^3\Sigma^-, \dots \end{array} \right\} \text{(tip I)} \quad (25.33)$$

$$\left. \begin{array}{l} {}^1\Sigma - {}^1\Pi, {}^1\Pi - {}^1\Sigma, {}^2\Sigma - {}^2\Pi, {}^2\Pi - {}^2\Sigma, {}^3\Sigma - {}^3\Pi, {}^3\Pi - {}^3\Sigma, \dots \\ {}^1\Pi - {}^1\Delta, {}^1\Delta - {}^1\Pi, {}^2\Pi - {}^2\Delta, {}^2\Delta - {}^2\Pi, {}^3\Pi - {}^3\Delta, {}^3\Delta - {}^3\Pi, \dots \end{array} \right\} \text{(tip II)} \quad (25.34)$$

$$\left. \begin{array}{l} {}^1\Pi - {}^1\Pi, {}^2\Pi - {}^2\Pi, {}^3\Pi - {}^3\Pi, \dots \\ {}^1\Delta - {}^1\Delta, {}^2\Delta - {}^2\Delta, {}^3\Delta - {}^3\Delta, \dots \end{array} \right\} \text{(tip III)} \quad (25.35)$$

Diversitatea tranzițiilor posibile crește și datorită faptului că nivelele  $\Pi$  și  $\Delta$  pentru  $S \neq 0$ , adică nivelele  ${}^2\Pi, {}^3\Pi, \dots$  și  ${}^2\Delta, {}^3\Delta, \dots$ , pot corespunde atât cazului Hund  $a$  cât și cazului Hund  $b$ .

Structura de rotație cea mai simplă o prezintă tranzițiile  ${}^1\Sigma^\pm - {}^1\Sigma^\pm$ . În cazul acestora se obțin două ramuri  $R$  și  $P$  (ramura  $Q$  lipsește, vezi mai sus), formate din linii simple. În cazul tranzițiilor  ${}^2\Sigma^\pm - {}^2\Sigma^\pm$  și  ${}^3\Sigma^\pm - {}^3\Sigma^\pm$  se obțin de asemenea numai ramurile  $R$  și  $P$ , însă de data aceasta liniile prezintă o structură, deoarece nivelul de rotație cu un număr cuantic  $R$  dat se despică în două, respectiv trei componente ( $J = R \pm \frac{1}{2}$  pentru  $S = \frac{1}{2}$  și  $J = R, R \pm 1$  pentru  $S = 1$ , vezi (25.24)).

Pentru tranzițiile de tipul II și III se obțin toate cele trei ramuri  $R, P$  și  $Q$ , a căror structură se complică o dată cu creșterea multiplicității. Nu vom analiza în amănunt cazurile posibile\* și vom menționa numai că pentru tranzițiile dintre două nivele corespunzătoare cazului Hund  $a$  pentru numărul cuantic  $\Sigma$  care determină proiecția momentului de spin pe axa moleculei (vezi (25.14)), are loc regula de selecție aproximativă

$$\Delta\Sigma = 0, \quad (25.36)$$

care limitează numărul tranzițiilor posibile. În particular, pentru cazurile cele mai importante — tranzițiile  ${}^2\Pi - {}^2\Pi$  și  ${}^3\Pi - {}^3\Pi$  — obținem următoarele combinații permise:

$${}^2\Pi_{1/2} - {}^2\Pi_{1/2}, {}^2\Pi_{3/2} - {}^2\Pi_{3/2}, \text{ și } {}^3\Pi_0 - {}^3\Pi_0, {}^3\Pi_1 - {}^3\Pi_1, {}^3\Pi_2 - {}^3\Pi_2 \quad (25.37)$$

și diversele bande sînt formate din două sau respectiv trei subbande, dintre care fiecare prezintă ramuri intense  $R$  și  $P$  și o ramură slabă  $Q$  (vezi fig. 25.17 b). În locul unui singur cap, fiecare bandă prezintă două sau trei capete.

În afara tranzițiilor analizate sînt posibile tranziții legate de perturbarea diverselor reguli de selecție.

\* O tratare amănunțită se poate găsi în monografia lui Herzberg (vezi [46], p. 182).

O dată cu creșterea masei atomilor constituenți ai moleculei crește rolul interacțiunii spin-orbită a electronilor și apar tranziții de intercombinație: se perturbă regula de selecție  $\Delta S = 0$ . În particular, în cazul obișnuit al moleculelor cu un număr par de electroni apar tranziții de singlet-triplet. Pentru moleculele în rotație se poate perturba regula care interzice tranzițiile  $\Sigma^+ - \Sigma^-$ ; în cazul nerespectării (ca urmare a rotației) simetriei axiale, de care se leagă această regulă (vezi mai sus, p. 919), asemenea tranziții devin posibile și, în virtutea regulii de selecție (25.27) și a proprietăților de simetrie privind nivelele de rotație (vezi fig. 25.18),  $\Delta R = 0$ , adică apare ramura  $Q$ .

În afara de radiația de dipol sînt posibile și radiațiile magnetice și de cvadripol, cu regulile de selecție

$$+ \leftrightarrow +, - \leftrightarrow - \quad (25.38)$$

și, în cazul moleculelor cu simetria  $D_{\infty h}$ ,

$$g \leftrightarrow g, u \leftrightarrow u \quad (25.39)$$

(vezi (4.154)). În afara de aceasta, în conformitate cu (4.158) și (4.159), pentru radiația de cvadripol avem (luînd  $|m| = \Delta$ )

$$\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2 \text{ și } \Delta \Lambda = 0, \pm 1, \pm 2. \quad (25.40)$$

Ca și în cazul atomilor, intensitatea tranzițiilor magnetice și de cvadripol „interzise”, ca ordin de mărime, este de  $10^6$  ori mai mică decît intensitatea tranzițiilor de dipol, în perfect acord cu evaluările generale efectuate în § 4.4.

## § 25.6. EXEMPLE DE SPECTRE ELECTRONICE ALE MOLECULELOR BIATOMICE

Vom analiza cîteva exemple de spectre electronice ale moleculelor biatomice, și în primul rînd spectrul moleculei de hidrogen.

Starea fundamentală a moleculei  $H_2, {}^1\Sigma_g^+$  a fost tratată în amănunt în capitolul precedent (§ 24.7). Ea este singura stare care apare în cazul păturii moleculare  $\sigma^2$ , constituită din doi electroni  $\sigma$  neexcitați (tabela 24.2, p. 874). În afara de această stare, molecula de hidrogen are stări excitate înalte ce se obțin cu ocazia excitării unuia dintre electronii  $\sigma$ . În figura 25.19 a este arătată schema corespunzătoare a nivelelor electronice observate la molecula în cauză, stări de singlet și de triplet [52]; ele converg spre limita de ionizare, situată la 15,38 eV, adică energia de ionizare a moleculei  $H_2$ , este apropiată de energia de ionizare a atomului  $H$  (egală cu 13,60 eV, vezi (1.7)).

În afara acestor nivele, care se obțin cu ocazia excitării unui electron  $\sigma$ , s-a găsit un anumit număr de nivele care se obțin cu ocazia excitării ambilor electroni  $\sigma$ , analoge nivelelor deplasate ale atomilor cu doi electroni exteriori (vezi § 10.5, p. 349).

În virtutea regulii de selecție  $\Delta S = 0$ , respectată cu suficientă strictețe în cazul moleculei ușoare de hidrogen, avem două sisteme de tranziții electronice: sistemul de singlet și cel de triplet. Pentru sistemul de singlet se obține un spectru situat în domeniul ultraviolet depărtat și corespunzător combinării nivelului fundamental  ${}^1\Sigma_g^+$  cu nivelele excitate superioare și spectrul situat în cea mai mare parte în domeniul vizibil și corespunzător combinării nivelelor excitate între ele. Pentru sistemul de triplet

se obține un spectru de ultimul tip, adică situat în cea mai mare parte în domeniul vizibil. O particularitate a spectrelor observate constă în aceea că, datorită valorii apreciabile a constantei de rotație  $B$  (pentru starea fundamentală ea este egală cu  $60 \text{ cm}^{-1}$ , iar pentru stările excitate și mai mare), în cazul existenței unui mare număr de diferite tranziții electronice de vibrație lipsește structura de bande caracteristică spectrelor moleculare.

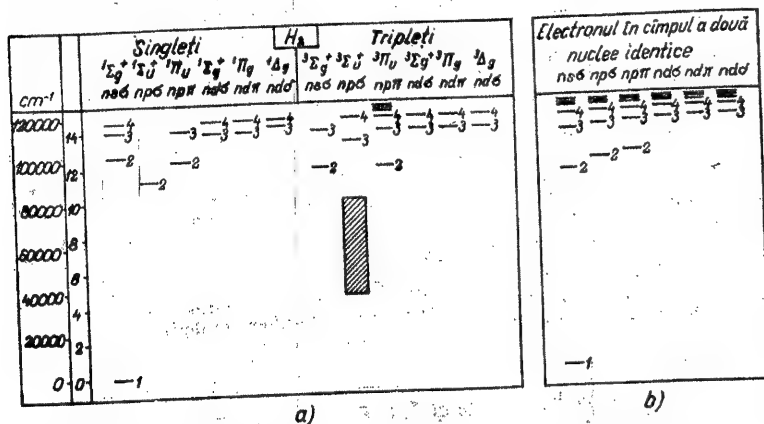


Fig. 25.19. — Schema nivelelor electronice:  $a$  — pentru molecula de hidrogen, pe baza datelor experimentale;  $b$  — pentru un electron în câmpul a două nuclee.

Se obține un spectru cu foarte multe linii, format dintr-un uriaș număr de linii discrete și care amintește, ca aspect general, spectrele atomice complicate.

Interpretarea unor asemenea spectre bogate în linii, observabile nu numai la molecula de hidrogen, ci și la hidrurile cele mai ușoare, prezintă dificultăți apreciabile; ea este ușurată numai de prezența unor serii de linii care converg spre limitele de ionizare. În cazul hidrogenului, interpretarea spectrului a putut fi efectuată (vezi monografia lui Richardson, menționată la începutul § 24.7 [52]).

În diagrama din figura 25.19  $a$ , în afara stărilor electronice stabile este arătată starea de tripleți nestabilă  $^3\Sigma_u^+$ , care se obține din doi atomi normali de hidrogen concomitent cu starea  $^1\Sigma_g^+$ . Trecerea în această stare nestabilă din starea de tripleți cea mai profundă  $^3\Sigma_g^+$  duce la apariția unui spectru continuu de emisie, care va fi discutat în amănunt în cele ce urmează, vezi § 25.7 (p. 929).

Schema generală a tranzițiilor electronice pentru molecula bielectronică  $H_2$  amintește schema tranzițiilor electronice a atomului bielectronic He. Acest lucru apare deosebit de

nant dacă procedăm la clasificarea stărilor electronice ale moleculei de hidrogen pornind de la stările atomului contopit, care, pentru molecula de hidrogen este atomul de He: contopind mental doi protoni, obținem un nucleu cu  $Z = 2$ . Trăind configurația electronică normală a moleculei de hidrogen  $1s^2$  ca o configurație  $(1s\sigma)^2$  și excitând unul dintre electroni, obținem configurații de tipul  $1s n\lambda$ , dată de schema (24.30), cu adăugarea la electronul  $n\lambda$  a electronului  $1s\sigma$  în stare neexcitată. Schema corespunzătoare de nivele pentru electroni, în câmpul a două nuclee identice, aflate la o distanță mică unul față de celălalt, este arătată în figura 25.19  $b$ . Existența celui de-al doilea electron în starea  $1s\sigma$  conduce la formarea din fiecare nivel excitat  $n\lambda$  a două nivele: unul de singleți și unul de tripleți; ultimul, ca și în cazul atomilor, este situat mai jos. Comparatia din figura 25.19  $a$  și  $b$  arată corespondența generală între așezarea nivelelor observate experimental și așezarea nivelelor obținută pe baza imaginii atomului contopit. Lucrul este explicabil, deoarece pentru un electron puternic excitat din molecula de hidrogen orbitale sînt mari în comparație cu distanțele dintre nuclee și aproximația atomului contopit este rezonabilă. Așezarea mai profundă în cazul moleculei  $H_2$  a nivelelor  $np\sigma$  și  $np\pi$  în comparație cu nivelul  $ns\sigma$  se explică în mod firesc prin aceea că electronul  $ns\sigma$  este respins mai puternic de electronul  $1s\sigma$  decît electronii aflați în stările  $np\sigma$  și  $np\pi$ , cu o distribuție a densității electronice mai diferită.

Un exemplu tipic de spectru electronic al unei molecule formate din doi atomi identici îl oferă spectrul moleculei de azot  $N_2$ . Acest spectru prezintă un mare interes, alături de spectrul moleculei de oxigen  $O_2$ , din punctul de vedere al studierii proceselor din părțile superioare ale atmosferei, procese în care un rol important îl joacă moleculele excitate și ionizate de  $N_2$  și  $O_2$  [155].

În figura 25.20 este arătată diagrama celor mai importante nivele și tranziții observate pentru molecula  $N_2$ . În afară de nivelele de singleți, cărora le aparține și nivelul fundamental  $X^1\Sigma_g^+$ , există nivele de tripleți, care joacă și ele un rol substanțial. Literele  $X, a, b, c, \dots, A, B, C, \dots$  servesc pentru caracterizarea nivelelor consecutive ale moleculei, de singleți și de tripleți, în conformitate cu notațiile convenționale adoptate.

Cele mai importante sisteme de bande sînt sistemul de bande de singleți Lyman—Birge—Hopfield (tranziția  $a^1\Pi_g \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ ), sistemele de bande pozitive de tripleți prima, a doua și a patra (tranzițiile  $B^3\Pi_g \leftarrow A^3\Sigma_u^+$ ,  $C^3\Pi_u \leftarrow B^3\Pi_g$  și, respectiv,  $D^3\Sigma_u \leftarrow B^3\Pi_g$ ) și sistemul de bande intercombinație Vegard—Kaplan (tranziția  $A^3\Sigma_u^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ ). Deși unele dintre sistemele de bande ale  $N_2$  sînt interzise (tranzițiile  $g-g$  și tranzițiile de intercombinație), ele pot fi totuși observate în condiții adecvate, la grosimi mari de strat în absorbție și în cazul unei rarefieri pronunțate în emisie.

În afară de nivelele moleculei  $N_2$ , în diagramă este arătat nivelul fundamental și primul nivel excitat al moleculei  $N_2^+$ . Nivelul fundamental al acestei molecule  $X^2\Sigma_g^+$  corespunde primei limite de ionizare a moleculei  $N_2$  (15.58 eV); primul nivel excitat,  $B^2\Sigma_u^+$ , celei de-a doua limite de ionizare a acestei molecule (18.75 eV). Tranziția  $B^2\Sigma_u^+ \leftarrow X^2\Sigma_g^+$  dă primul sistem negativ de bande al azotului\*.

Distribuția intensităților în sistemele de bande observate corespunde principiului lui Franck și Condon (vezi § 25.2, p. 901).

\* Denumirile sistemelor de bande — "sistem pozitiv" și "sistem negativ" — au apărut istoric și se datoresc observării lor în descărcări în coloana pozitivă și, respectiv, în apropierea catodului.



Menționăm că primul și al doilea sistem pozitiv de bande ale  $N_2$  și primul sistem negativ de bande al  $N_2^+$  se observă în spectrul aurorelor polare. Primul sistem pozitiv și primul negativ se observă și în spectrele

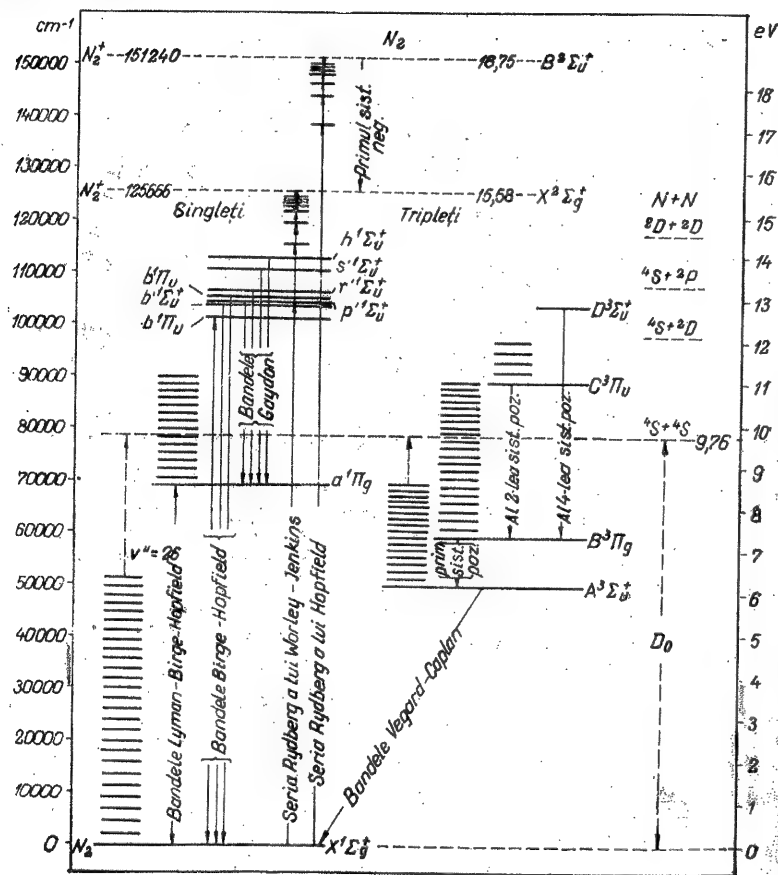


Fig. 25.20. — Schema nivelelor moleculei  $N_2$ .

luminescenței proprii a păturilor atmosferice superioare; în această luminescență se observă de asemenea sistemul de bande al  $N_2$  Vegard-Kaplan.

Un alt exemplu important de spectru electronic aparținând unei molecule formate din doi atomi identici îl oferă spectrul electronic al mole-

culei de oxigen  $O_2$ , pentru care în figura 25.21 sînt prezentate curbele de energie potențială pentru cele mai importante stări electronice. Spre deosebire de majoritatea altor molecule biatomice stabile cu număr par de electroni, starea fundamentală a acestei molecule nu este o stare de singleti,

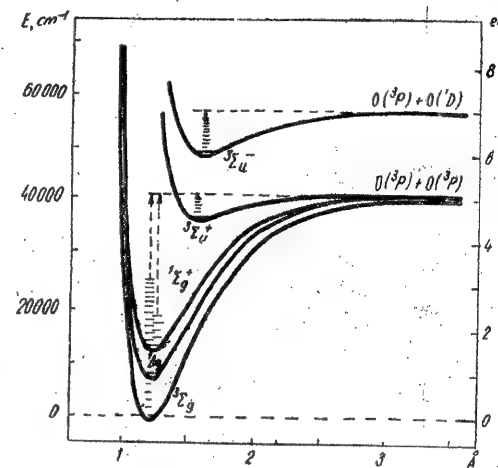


Fig. 25.21. — Curbele de energie potențială pentru molecula  $O_2$ .

ci una de tripleți  $^3\Sigma_g^-$ ; aceasta condiționează paramagnetismul oxigenului gazos, legat de momentul de spin  $S = 1$ .

În afară de sistemele de bande atmosferice interzise ( ${}^1\Delta_g - {}^3\Sigma_g^-, {}^1\Sigma_g^+ - {}^3\Sigma_g^-$ ), care condiționează absorbția slabă a spectrului solar în atmosfera terestră și a sistemului de bande Herzberg ( ${}^3\Sigma_u^+ - {}^3\Sigma_g^-$ ), există sistemul de bande Schumann-Runge ( ${}^3\Sigma_u^- - {}^3\Sigma_g^-$ ), care condiționează absorbția intensă a oxigenului în domeniul 1925–1760 Å; prin această absorbție se explică limita de transmisie a aerului pentru radiațiile ultraviolete, situată în preajma lui 1850 Å; menționăm că dincolo de 1760 Å are loc o absorbție continuă (vezi mai jos, p. 932).

Pentru molecula  $O_2^+$  sînt caracteristice primul și al doilea sistem negativ de bande ( $^4\Pi_u - ^4\Pi_g$  și, respectiv,  $^2\Pi_u - ^2\Pi_g$ ).

Structura de rotație a bandelor moleculelor de azot și oxigen este în acord cu clasificarea tipurilor de tranziție electronice, expusă în § 25.5.

Un reușit exemplu de bande  ${}^3\Sigma - {}^3\Sigma$  îl oferă bandele Schumann-Runge ale moleculei  $O_2$  ( ${}^3\Sigma_u^- - {}^3\Sigma_g^-$ ), formate din ramurile  $R$  și  $P$ , în care fiecare linie este triplă ( $S = 1$ ,  $J = R, R \pm 1$ ). În același timp, ca urmare a egalității cu zero a momentului nucleului de oxigen, lipsesc toate liniile cu numere cuantice de rotație  $R''$  pare (vezi § 19.9, p. 679; în conformi-



Scheme ale nivelelor și tranzițiilor asemănătoare cu schemele corespunzătoare pentru moleculele  $N_2$  și  $O_2^+$  prezintă moleculele izoelectronice

Scheme ale nivelelor și tranzițiilor asemănătoare cu schemele corespunzătoare pentru moleculele  $N_2$  și  $O_2^+$  prezintă moleculele izoelectronice

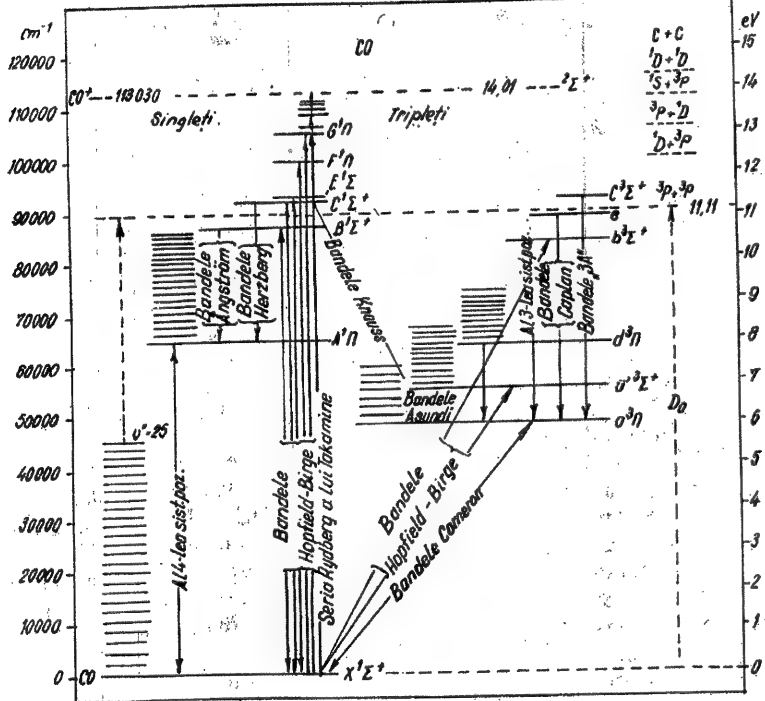


Fig. 25.22. — Schema nivelelor moleculei CO.

cu acestea CO și NO (vezi p. 892). În figurile 25.22 și 25.23 sînt arătate principalele nivele și tranziții pentru moleculele CO și NO.

Un exemplu tipic de spectru electronic al unei molecule formate de doi atomi cu mase mult diferite îl oferă spectrul moleculei de hidruură de calciu,  $\text{CaH}$ . În figura 25.24 sînt prezentate curbele de energie potențială pentru starea fundamentală de dublet  $X^2\Sigma^+$  și pentru o serie de stări de dublet excitate ale acestei molecule.

Spectre electronice caracteristice prezintă radicalii CH, NH și OH (vezi sfârșitul § 24.9, p. 896). În particular, pentru radicalul OH există sistemul de bande din domeniul ultraviolet al spectrului corespunzător

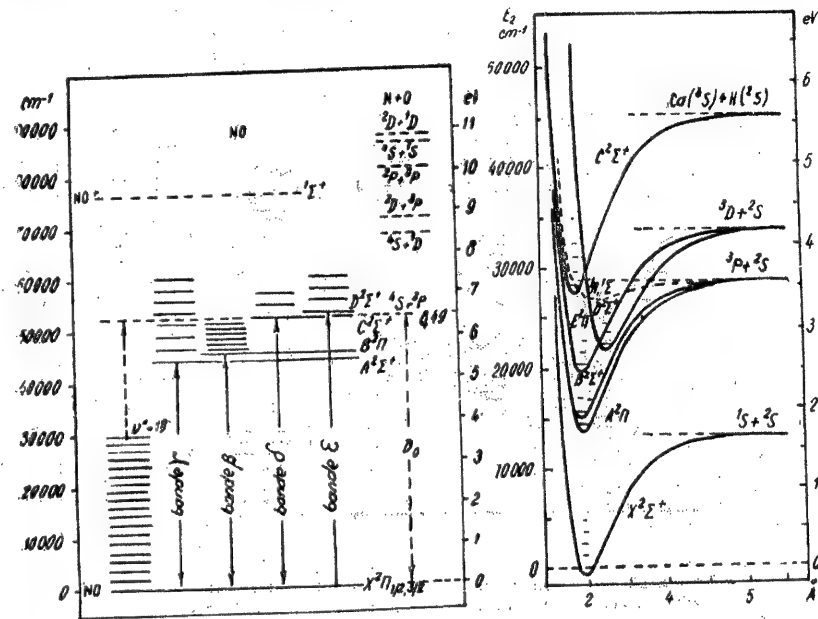


Fig. 25.23. — Schema nivelelor moleculei NO.

Fig. 25.24. — Curbele de energie poten-  
tială pentru molecula  $\text{CaH}$ .

tranzitiei  ${}^2\Sigma^+ \rightarrow {}^2\Pi$ , sistem care constituie un exemplu tipic de tranziție  ${}^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi$ .

## § 25.7. SPECTRELE CONTINUE DE ABSORBȚIE ȘI EMISIE ALE MOLECULELOR BIATOMICHE

Pînă în prezent am analizat spectrele discrete ale moleculelor biatomice. În afară de spectrele discrete, moleculele prezintă și spectre continue, atât în absorbție, cît și în emisie. Acestea apar cu ocazia tranzițiilor între două stări, dintre care cel puțin una corespunde unei succesiuni continue de valori a energiei, adică unui spectru energetic continuu — continuului. Spre deosebire de cazul atomilor pentru care spectrul energetic continuu este adiacent numai limitelor de ionizare (vezi, de exemplu, fig. 10.11, 929

p. 351), în cazul moleculelor continuurile sînt adiacente nu numai la limitele de ionizare, ci și la limitele de disociere (ceea ce este deosebit de important). În același timp, ele pot fi legate atât de curbele de atracție, cît și de curbele de repulsie. În ultimul caz, unei curbe date îi corespunde numai un spectru energetic continuu, în timp ce unei curbe de atracție îi corespunde

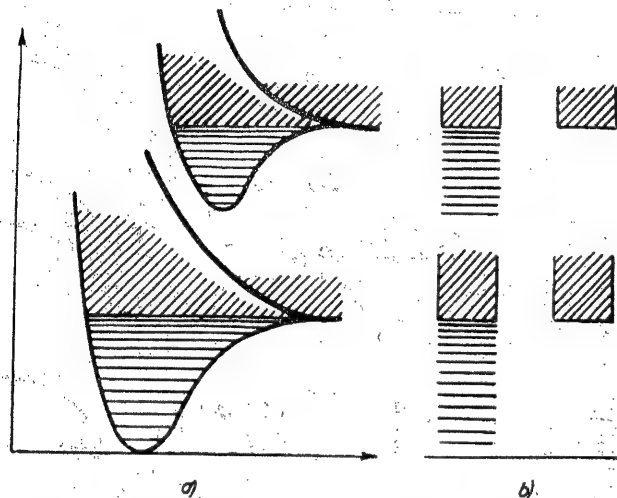


Fig. 25.25. — Continuum-urile pentru stări stabile și nestabile: *a* — pe diagrama curbelor potențiale; *b* — pe diagrama nivelurilor de energie.

punde un spectru energetic discret, situat mai jos de limita de disociere și un spectru energetic continuu, situat mai sus de limita de disociere. Faptul acesta este ilustrat de figura 25.25 *a*. Mai sus de ambele limite de disociere, corespunzătoare stărilor electronice inferioară și superioară, există continuuri adiacente, corespunzătoare curbelor de atracție și curbelor de repulsie; pentru fiecare stare electronică sînt date cîte două curbe și, în mod corespunzător, cîte două continuuri. În figura 25.25 *b* același fapt este ilustrat utilizîndu-se schema nivelurilor.

Spectrele continue, legate de continuurile discutate, se pot obține cu ocazia tranzițiilor dintre nivelele discrete inferioare și cele continue superioare, între nivelele continue inferioare și cele discrete superioare, amîndouă aceste cazuri corespunzînd unor tranziții liber-legate. Spectrele continue apar de asemenea cu ocazia tranzițiilor dintre nivelele continue inferioare și cele continue superioare, acest din urmă caz corespunzînd tranzițiilor liber-libere. Este important faptul că distribuția intensităților în spectrele continue, ca și în cele discrete, este determinată de principiul lui Frank și Condon (vezi mai sus, § 25.2, p. 901), adică cele mai probabile

sînt tranzițiile care se reprezintă prin linii verticale care unesc curbele potențiale ale stărilor ce se combină; menționăm de asemenea că regulile de selecție pentru tranzițiile dintre stări electronice diferite rămîn valabile și în cazurile analizate.

Nu ne vom opri asupra tuturor posibilităților de apariție ale spectrelor continue și ne vom limita numai la caracterizarea cazurilor celor mai importante.

În cazul absorbției de pe nivelul electronic de vibrație fundamental se obțin o serie de bande (seria transversală Deslandres, vezi § 25.1, p. 900) care converg spre limita de disociere a stării electronice superioare, cu un spectru continuu, adiacent la această limită (vezi schema din fig. 25.26) și corespunzător *fotodisocierii*. De observat că, de regulă, cel puțin unul dintre atomii obținuți prin fotodisociere este excitat.

Spectrele continue de absorbție, legate de fotodisociere, se observă destul de bine, în particular, în cazul moleculelor halogenilor; folosind exemplul moleculei  $J_2$ , asemenea spectre au fost interpretate pentru prima oară de către Frank în 1925 [193]. Disocierea moleculelor halogenilor de tipul  $X_2$  are loc cu obținerea unui atom normal în starea  $np^5\ ^2P_{3/2}$  și a unui atom excitat în starea  $np^5\ ^2P_{1/2}$  (vezi cap. 11, p. 371).

Determinarea din experiență a poziției  $\nu_{lim}$  a limitei de convergere a bandelor, adică a limitei de disociere, are o importanță substanțială. După poziția acestei limite putem determina cu precizie remarcabilă energiile de disociere. Dacă notăm cu  $\nu_0$  energia excitării electronice și cu  $D'$  energia de disociere a stării electronice excitate, atunci (vezi fig. 25.26)

$$\nu_{lim} = \nu_0 + D' \quad (25.41)$$

și, cunoscînd  $\nu_0$ , putem găsi  $D'$ . Pe de altă parte,  $\nu_{lim}$  se poate reprezenta sub forma

$$\nu_{lim} = D'' + W, \quad (25.42)$$

unde  $D''$  este energia de disociere a stării electronice fundamentale, iar  $W$  energia de excitare a produselor de disociere. În felul acesta, dacă  $W$  se cunoaște, atunci, cunoscînd  $\nu_{lim}$ , se poate determina energia de disociere

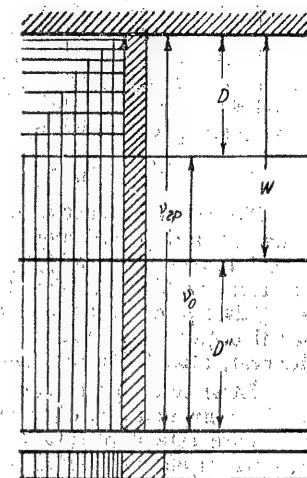


Fig. 25.26. — Îndeșirea bandelor spre limita de disociere.

\* O tratare amănunțită a spectrelor continue, atât atomice, cît și moleculare, se poate găsi în monografia și articolul de ansamblu al lui Finkelburg [93], vezi de asemenea monografia lui Herzberg [46].

a moleculei în starea electronică fundamentală, lucru deosebit de important.

Drept exemplu poate servi convergența sistemului de bande Schumann-Runge  ${}^3\Sigma_u^- - {}^3\Sigma_g^-$  (vezi p. 927), în cazul moleculei  $O_2$ , spre limita de disociere 1759 Å, ceea ce corespunde la 7,05 eV. Molecula aflată în starea excitată  ${}^3\Sigma_u^-$  se disociază, dând un atom O în starea neexcitată  ${}^3P$  și un atom O în starea excitată  ${}^1D$ , în timp ce molecula aflată în starea fundamentală de tripleți  ${}^3\Sigma_g^-$  se disociază în doi atomi neexcitați, aflați în stările  ${}^3P$ . În felul acesta, energia de excitare  $W = E({}^1D) - E({}^3P) = 15\,868\text{ cm}^{-1} = 1,97\text{ eV}$  (vezi: tabela 11.4, p. 366). În conformitate cu (25.42), energia de disociere a moleculei  $O_2$  este

$$D'' = \nu_{lim} - W = 7,05\text{ eV} - 1,97\text{ eV} = 5,08\text{ eV}. \quad (25.43)$$

Trebuie menționat că în cazul de față stările atomilor care iau naștere ca urmare a disocierii moleculei aflate în starea excitată  ${}^3\Sigma_u^-$  se determină perfect univoc: starea  ${}^3\Sigma_u^-$  poate rezulta numai din stările  ${}^3P$  și  ${}^1D$  sau din stările  ${}^3P$  și  ${}^1S$  (din doi atomi aflați în stările  ${}^3P$  ea nu poate lua naștere, vezi § 24.3 p. 866), iar în ultimul caz  $W = 4,19\text{ eV}$  și energia de disociere s-ar fi obținut mai mică decât energia celui mai înalt nivel de vibrație observat, aflat în starea fundamentală, fapt de altfel imposibil.

În virtutea principiului lui Frank și Condon, limita de convergență a bandelor nu poate fi observată dacă curba potențială a stării electronice superioare este deplasată față de curba stării electronice inferioare, așa încât tranzițiile corespunzătoare limitei de disociere să fie puțin probabile, așa cum rezultă din figura 25.27. În cazul de față se observă un spectru continuu, cu un maxim de absorbție situat la frecvențe  $\nu \approx \nu_{lim}$ .

În figura 25.27 este arătat aspectul funcțiilor de undă de vibrație pentru starea discretă inferioară și pentru stările continue superioare. În ultimul caz, funcțiile de undă ale spectrului energetic continuu pot fi reprezentate aproximativ cu ajutorul funcțiilor Airy, studiate în amănunt de către Fok (vezi [299]), de asemenea [55], vol. 1, p. 571). Pătratul integralei de suprapunere (vezi 25.2) este maxim în cazul tranzițiilor corespunzătoare distanței neschimbate dintre nuclee. Figura 25.27 corespunde cazului moleculei  $Cl_2$  [332].

Sînt posibile și spectre continue de absorbție care iau naștere cu ocazia tranziției de pe nivelul electronic fundamental pe nivelele continue, corespunzătoare curbei de repulsie pentru starea electronică superioară nestabilă (fig. 25.28). Distribuția intensităților în spectrul continuu corespunde și în acest caz principiului lui Frank și Condon.

Procesele inverse absorbției, cu ocazia tranzițiilor de pe nivelele inferioare discrete pe cele superioare continue, sînt procesele de emisie care însoțesc tranzițiile de pe nivelele superioare continue pe nivelele inferioare discrete. Acestea sînt procesele de formare a moleculei stabile cu ocazia ciocnirii duble însoțite de emisia fotonului — recombinație radiativă. Asemenea procese, deși sînt posibile, sînt foarte puțin probabile, deoarece emisia trebuie să aibă loc în timpul ciocnirii (de exemplu, în cazul fig. 25.28, în timpul apropiării atomilor ce se ciocnesc pînă la o distanță  $\rho \approx \rho_0$ ), a cărui

durată în condiții obișnuite este de ordinul  $10^{-13}\text{ s}$  și este foarte mică în comparație cu timpul de viață al stărilor excitate, avînd ordinul de mărime  $10^{-8}\text{ s}$ . Mult mai probabilă, mai ales la presiuni apreciabile, este recombinația atomilor neradiativă, proces ce are loc cu ocazia ciocnirilor triple\*.

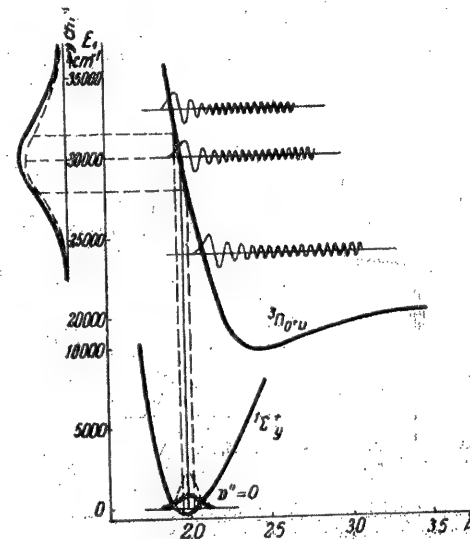


Fig. 25.27. — Absorbția continuă în cazul deplasării curbelor potențiale.

Spectre de emisie continue intense se pot obține cu ocazia tranzițiilor de pe nivelele superioare discrete pe nivelele inferioare continue. Cel mai important caz de spectru continuu de acest gen îl constituie spectrul de emisie al moleculei de hidrogen, care ia naștere cu ocazia tranziției de tripleți din starea electronică superioară stabilă  ${}^3\Sigma_u^+$  în starea electronică inferioară nestabilă  ${}^3\Sigma_g^+$ , așa cum se arată în figura 25.29.

În cazul de față, curba de repulsie a stării electronice inferioare are un mers destul de abrupt și, în conformitate cu principiul lui Franck și Condon, se constată a fi intense (cu ocazia excitării unei serii de nivele de vibrație ale stării electronice superioare) tranzițiile dintr-o gamă largă de frecvențe, corespunzătoare lungimilor de undă cuprinse între 5 000 și 1 600 Å. Cu ocazia emisie fotonului în această gamă de frecvențe, molecula

\* În cazul iodului, spectrul continuu obținut cu ocazia recombinației atomilor I a putut fi observat în 1929 de către Kondratiev și Leipunski [331].

de hidrogen excitată se disociază și atomii de hidrogen neexcitați ce se obțin se mișcă cu o energie cinetică aproximativ egală cu  $U(\rho)$  (pentru o tranziție corespunzătoare distanței  $\rho$  dintre nuclee).

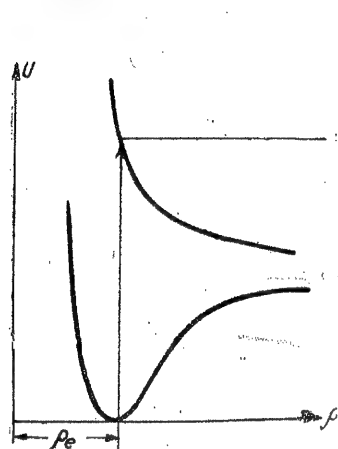


Fig. 25.28. — Tranziția pe curba de repulsie în cazul absorbției.

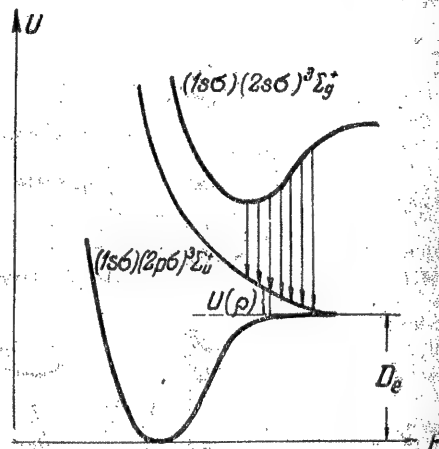


Fig. 25.29. — Schema de apariție a spectrului continuu la molecula de hidrogen.

Spectrul continuu, obținut în tuburi de hidrogen de construcție specială, se utilizează pe scară largă pentru cercetarea spectrelor de absorbție în domeniul ultraviolet. Totuși, intensitatea lui într-un tub de hidrogen este insuficientă pentru o înregistrare rapidă a spectrelor de absorbție. De aceea în momentul de față, este de mare actualitate problema creării unor izvoare intense de fond continuu în domeniul ultraviolet. Drept asemenea izvor poate servi o descărcare condensată printr-un capilar [333] sau un orificiu mic [334].

## § 25.8. PERTURBĂRILE ȘI PREDISOCIEREA ÎN SPECTRELE MOLECULELOR BIATOMICE

Pentru molecule este caracteristică existența unei serii de succesiuni independente de nivele, dispuse în aceleași domenii de energie. Acestea pot fi succesiuni de nivele electronice de vibrație-rotatie discrete apropiate sau succesiuni de nivele continue, aparținând unor continuuri diferite. De exemplu, în figura 25.30 sînt arătate două succesiuni discrete de nivele moleculare și o succesiune continuă. În cazul îndeplinirii unor anumite condiții, în anumite intervale nivelele diverselor succesiuni nu pot fi considerate independente; ele se influențează reciproc — se perturbă reciproc, fapt care se manifestă în spectre în mod diferit. Se pot observa deplasări de nivele de energie, modificări ale intensităților liniilor spectrale sau chiar dispariția acestora. Interacțiunile dintre nivele, perturbările lor se

observă și în spectrele atomice, însă în spectrele moleculare luarea lor în considerare este deosebit de importantă, datorită diversității succesiunilor de nivele și așezării apropiate a nivelelor vecine din diverse succesiuni.

Am analizat mai înainte exemple de perturbări în spectrele atomice pentru cazul nivelelor deplasate din spectrele atomice bielectronice (vezi § 10.5, p. 354) și în spectrele de vibrație ale moleculelor complicate (rezonanța Fermi § 23.3, p. 832). Esențială este existența degenerării accidentale riguroase sau aproximative a stărilor care pot interacționa între ele. Din punctul de vedere al mecanicii cuantice, perturbările constituie rezultatul faptului că practic, nu totdeauna se pornește de la rezolvarea riguroasă, ci de la cea aproximativă a problemei privind nivelele de energie ale unui sistem atomic și se neglijează anumite interacțiuni (de exemplu mișcările electronice și de vibrație din molecule); aceasta, dă succesiuni independente de nivele. În cazul luării în considerare a interacțiunilor lăsate inițial deoparte, stările reale se constată a fi altele, fapt care poate fi luat în considerare aproximativ după metoda perturbațiilor, așa cum s-a procedat la tratarea rezonanței Fermi pentru cazul cel mai simplu a două nivele discrete. Formulele deduse cu acest prilej sînt valabile și pentru ori care alt caz de interacțiune pentru două nivele discrete; de felul interacțiunii depinde numai forma energiei de perturbare  $V$ .

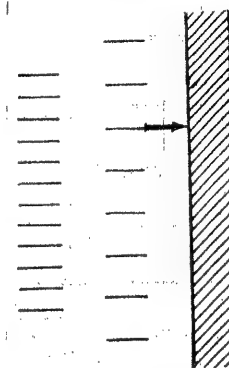


Fig. 25.30. — Perturbările, două, cîte două, ale nivelelor de rotație.

Interacțiunile dintre nivele aparținînd anumitor stări electronice și de rotație se supun și anumitor reguli de selecție, care au fost stabilite pentru prima oară de către Kronig [335], [47]. Aceste reguli de selecție sînt următoarele:

1. Pot interacționa nivele cu aceleași valori ale lui  $J$ :

$$J_1 = J_2. \quad (25.44)$$

2. Simetria nivelelor în raport cu operațiile de oglindire trebuie să fie aceeași, adică nivelele pozitive interacționează cu cele pozitive, nivelele negative cu cele negative și în cazul nucleelor identice, cele pare cu pare și cele impare cu impare:

$$\begin{aligned} + \leftrightarrow +, \quad - \leftrightarrow -; \\ g \leftrightarrow g, \quad u \leftrightarrow u^*. \end{aligned} \quad (25.45)$$

3. Pentru nivelele care interacționează, numerele cuantice  $\Lambda$  nu trebuie să difere cu mai mult de o unitate:

$$|\Lambda_1 - \Lambda_2|, \Lambda_2 \pm 1. \quad (25.46)$$

4. Multiplicitatea nivelelor în interacțiune trebuie să fie aceeași:

$$S_1 = S_2. \quad (25.47)$$

\* De aici, în conformitate cu (24.11), rezultă că nivelele simetrice interacționează cu cele simetrice și cele antisimetrice cu cele antisimetrice, adică interacționează nivelele care se bucură de aceeași simetrie față de permutarea nucleelor.

Această din urmă regulă este valabilă numai în cazul neglijării interacțiunii spin-orbită, iar în cazul moleculelor grele nu se respectă întocmai.

Dacă există două succesiuni discrete de nivele de rotație aparținând stărilor electronice de vibrație între care interacțiunea este permisă de regulile de selecție (25.45)–(25.47), atunci, în cazul în care nivelele cu același  $J$  sînt apropiate, se observă perturbări două câte două. În figura 25.31 este arătată schematic o asemenea așezare a nivelelor. Ca urmare a interacțiunii dintre fiecare pereche de nivele, unul dintre nivele se deplasează în sus, iar celălalt în jos; se obține, dacă am putea spune astfel, o repulsie a nivelelor apropiate, cu atât mai mare cu cît nivelele în cauză ar fi fost dispuse mai aproape în lipsa interacțiunii. Așezarea inițială a nivelelor este arătată punctat, iar cea finală cu linii pline. În spectrele moleculelor biatomice se observă numeroase exemple de asemenea perturbări, care se manifestă experimental sub forma perturbării așezării corecte a liniilor de rotație în diverse ramuri\*.

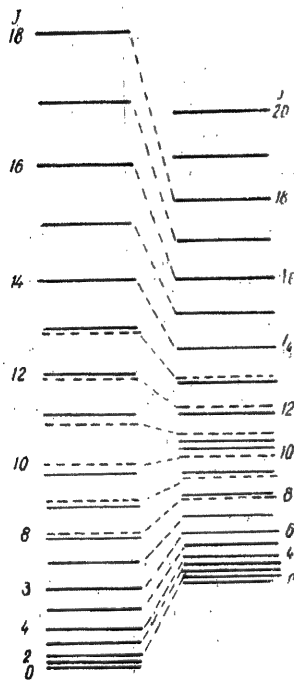


Fig. 25.31. — Diversele succesiuni ale nivelelor de energie.

Dat fiind că în cazul predisocierii se scurtează timpul de viață al nivelului discret excitat, care coincide ca energie cu nivelul continuu, acest nivel discret se lărgeste. În spectrele de absorbție se observă în mod corespunzător o lărgire a liniilor de rotație și se obțin bande difuze în care structura de rotație dispare total sau parțial. În spectrele de emisie, bandele corespunzătoare sînt mult atenuate sau dispar complet.

În cazul predisocierii legate de trecerea moleculei dintr-o stare electronică stabilă într-una nestabilă, în afară de regulile de selecție generale (25.44)–(25.47) pentru perturbări este necesar să se țină seama de principiul lui Frank și Condon. Dat fiind că predisocierea reprezintă o tranziție neradiativă pentru curbele potențiale ale stărilor electronice corespun-

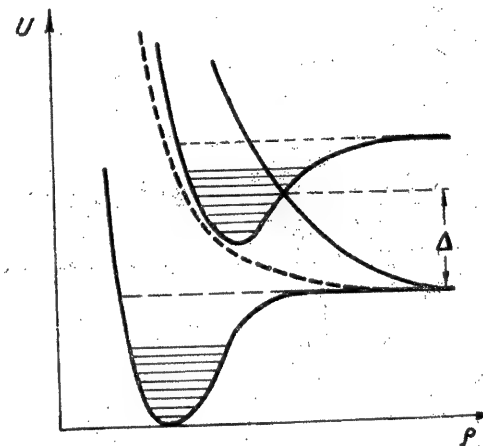


Fig. 25.32. — Schema predisocierii.

zătoare, la aceeași energie, distanțele dintre nuclee trebuie să fie egale, fapt care are loc în cazul existenței unei intersecții a acestor curbe, așa cum se arată pentru un caz tipic în figura 25.32\*. Predisocierea se observă pentru nivele apropiate de punctul de intersecție, și probabilitatea maximă a tranzițiilor, prin urmare și o lărgire maximă se obține pentru nivelele de energie situate la înălțimea punctului de intersecție. Înălțimea  $\Delta$  a acestui punct deasupra limitei de disociere este cu atât mai mare, cu cît curba de repulsie are un mers mai abrupt. În cazul unui mers suficient de lent al curbei de repulsie,  $\Delta$  poate fi mic și atunci limita de predisociere este apropiată de limita de disociere.

Un asemenea caz are loc în particular pentru molecula de azot. În starea electronică  $B^3\Pi_g$  (fig. 25.20) se observă o limită de predisociere situată la înălțimea 9,88 eV în raport cu starea fundamentală, valoare care este numai cu 0,12 eV mai mare decît energia de disociere  $D_{N_2} = 9,76$  eV (vezi p. 892).

În afară de predisocierea de tipul descris este posibilă și predisocierea prin rotație, care se realizează datorită tranziției neradiative de pe nivelele

\* O serie de cazuri de perturbări în spectrele moleculelor a fost analizată în amănunt de către Stepanov [336].

\* Este posibil de asemenea și cazul cînd curbele, fără să se intersecteze, trec aproape una de alta, așa cum se întîmplă pentru curba de repulsie reprezentată punctat în figura 25.32.



de rotație înalte ale unei stări electronice de vibrație date pe nivelele continue corespunzătoare aceleiași stări electronice. În figura 25.33 este arătată schema nivelelor pentru un asemenea caz. De pe nivelele de rotație discrete situate deasupra limitei de disociere, este posibilă o tranziție neradiativă

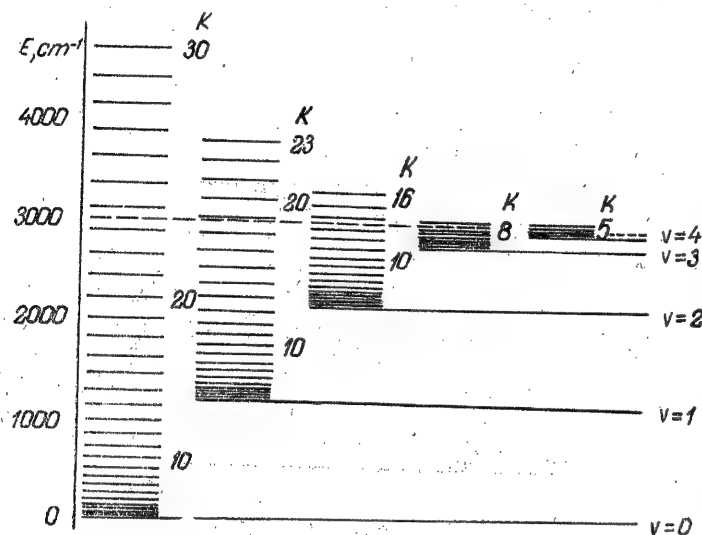


Fig. 25.33. — Predisocierea, prin rotație.

pe nivelele continue, fapt care reprezintă disocierea prin rotație. Figura 25.33 corespunde la o moleculă foarte nestabilă, și anume hidrură de mercur,  $\text{HgH}$ , aflată în starea electronică fundamentală, cu o energie de disociere  $D_{\text{HgH}} = 3.050 \text{ cm}^{-1} = 0,378 \text{ eV}$  [340].

O tratare mai amănunțită a predisocierii prin rotație, cum de altfel și a diverselor cazuri de disociere, se poate găsi în monografia lui Herzberg [46] (vezi și [339]). Teoria predisocierii a fost analizată de către Riça [337] și Stepanov [338].

## Stările electronice și legătura chimică în molecule poliatomice

### § 26.1. CARACTERISTICA GENERALĂ A STĂRILOR ELECTRONICE ALE MOLECULELOR POLIATOMICE

Așa cum am văzut în capitolele 24 și 25, problema privind stările electronice și spectrele electronice ale moleculelor lor este destul de complicată chiar pentru moleculele cele mai simple, biatomice. Ea se complică și mai mult când se trece de la moleculele biatomice la cele poliatomice, situație în care apar noi regularități, manifestate cel mai pregnant pentru moleculele poliatomice neliniare. Moleculele poliatomice liniare prezintă o serie de proprietăți analoge proprietăților moleculelor biatomice și sînt legate de existența unei axe de simetrie de ordin infinit. De aceea, în multe privințe, acestea din urmă prezintă un caz aparte asemănător cu cazul moleculelor biatomice, însă mai complicat.

Ca urmare a diversității structurii moleculelor poliatomice (vezi cap. 18, mai ales § 18.1), stările lor electronice sînt de asemenea destul de diferite. Se observă spectre electronice de tipurile cele mai diferite, începînd cu spectrele cu structură discretă tipică, în cazul moleculelor celor mai simple și cu o simetrie înaltă, și terminînd cu spectrele continue, deosebit de caracteristice pentru moleculele poliatomice complicate.

O moleculă poliatomică constă cel puțin din trei nuclee și dintr-un număr apreciabil de electroni. Stabilitatea stărilor ei electronice este determinată de proprietățile acestor stări în raport cu așezarea reciprocă a nucleelor. Pentru rezolvarea problemei privind stabilitatea stărilor electronice ale moleculelor poliatomice — problema legăturii chimice — se utilizează metode aproximative care constituie o generalizare și o dezvoltare a metodelor de tratare a legăturii chimice pentru molecule biatomice (vezi cap. 24). Spre deosebire de moleculele biatomice, în care există numai o singură legătură chimică, în molecula triatomică stabilă de tip XYZ există două legături  $\text{X}-\text{Y}$  și  $\text{X}-\text{Z}$  și numărul legăturilor crește o dată cu creșterea numărului atomilor. O impotantă deosebită prezintă problema așezării reciproce a legăturilor, a cărei soluție calitativă este dată de teoria valenței orientate. Paragraful următor (§ 26.2) este consacrat expunerii sumare a acestei teorii, care joacă un rol destul de important în tratarea mai detaliată



a stărilor electronice ale moleculei poliatomice. În paragraful de față ne vom ocupa de caracteristicile generale ale stărilor electronice aparținând moleculelor poliatomice; vom considera mai întâi molecula poliatomică ca un întreg, iar apoi vom ține seama de completarea păturilor ei electronice, adică vom face apel la două tratări posibile în studiul stărilor electronice ale moleculei, așa cum s-a făcut mai înainte în cazul moleculei biatomice.

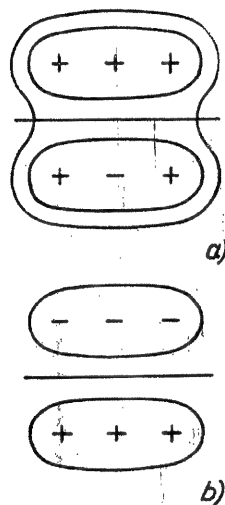


Fig. 26.1. — Funcțiile de undă ale moleculei ce se bucură de un plan de simetrie: a — funcția de undă simetrică; b — funcția de undă antisimetrică.

Clasificarea după tipurile de simetrie în cazul stărilor electronice este aceeași ca și clasificarea după tipurile de simetrie pentru stările de vibrație, tratate în capitolul 22. Tabelele prezentate acolo (tabelele 22.1 — 22.11) sînt perfect aplicabile și la stările electronice ale moleculelor poliatomice care aparțin grupurilor punctuale respective. În cazul grupurilor cu simetrie joasă se obțin numai stări electronice nedegenerate (A și B), în cazul grupurilor cu simetrie medie stări nedegenerate și dublu degenerate (A, B și E) și în cazul grupurilor de simetrie înaltă stări nedegenerate, dublu degenerate și triplu degenerate (A, B, E și F). În raport cu axa de simetrie de ordinul doi dată în raport cu planul de simetrie dat sau cu centrul de simetrie, fiecare stare electronică, ca și fiecare stare de vibrație, se bucură de proprietăți + sau -. În particular, pentru o moleculă care are un centru de simetrie,

toate stările electronice se împart în pare (g) și impare (u). Pentru molecule aparținând grupurilor  $D_{nh}$ ,  $D_n$ ,  $C_{nv}$  ș.a.m.d., cu o axă de simetrie preferențială în raport cu axele orizontale  $C_2$ , cu planele verticale  $\sigma_v$  și cu planul orizontal  $\sigma_h$ , stările electronice se împart în simetrice și antisimetrice (fapt ce se indică cu ajutorul indicilor 1, 2 și 1, 2, 3, pentru axele  $C_2$  și planele  $\sigma_v$ , și cu semnele prim pentru planul  $\sigma_h$ , vezi p. 791).

Pentru stările electronice aparținând diverselor tipuri de simetrie, funcțiile de undă electronice prezintă o simetrie diferită și se transformă în mod diferit ca urmare a aplicării operațiilor de simetrie (în conformitate cu diversele reprezentări nereductibile ale grupului punctual corespunzător, căruia îi aparține molecula, vezi p. 795). Lucrul acesta poate fi ilustrat cu ajutorul funcției de undă monoelectronice a unei molecule care are un plan de simetrie. Funcția de undă are fie aceeași valoare și același semn în punctele dispuse simetric față de plan (fig. 26.1 a), și atunci ea nu se schimbă la o oglindire în acest plan, fiind simetrică, fie aceeași valoare, însă un semn opus în punctele respective (fig. 26.1 b), și atunci funcția în cauză schimbă semnul la oglindire și este antisimetrică. În ultimul caz, funcția de undă se anulează în planul de

simetrie, adică planul de simetrie reprezintă un plan nodal. Am tratat un asemenea caz pentru molecula biatomică cu simetria  $D_{\infty h}$  (vezi p. 871, fig. 24.5); funcțiile de undă ale stărilor  $\sigma_u$  și  $\pi_g$  sînt antisimetrice în raport cu planul mediu și se anulează în acest plan.

Pentru stările electronice nedegenerate, la aplicarea tuturor operațiilor de simetrie funcția de undă se transformă identic pînă la semn (dacă este reală) și pînă la un factor egal în valoare absolută cu unitatea (dacă este complexă), iar pătratul ei (în cazul unei funcții com-

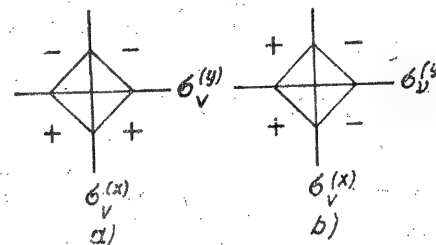


Fig. 26.2. — Funcțiile de undă ale stărilor dublu degenerate în cazul unei molecule cu simetrie pătratică  $D_{4h}$ .

plexe  $H$  pătratul modulului), care determină densitatea electronică, nu variază cu ocazia aplicării operațiilor de simetrie.

Pentru stările electronice degenerate, funcțiile de undă se transformă într-un mod nereductibil. Aceasta înseamnă că ele nu pot fi alese în așa fel încît să se transforme identic pînă la un factor. Drept exemplu pot servi funcțiile de undă dublu degenerate aparținând tipului de simetrie E pentru molecula pătratică cu simetria  $D_{4h}$ , formată din patru atomi așezați în vîrfurile unui pătrat (fig. 26.2). Funcțiile de undă, antisimetrice în raport cu planele  $\sigma^{(x)}$  și  $\sigma^{(y)}$ , care pentru ele sînt plane nodale, trec una într-alta cu ocazia rotației  $C_4$  de  $90^\circ$  în jurul unei axe de ordinul patru (perpendiculară pe planul figurii) \*.

Pentru moleculele poliatomice liniare, clasificarea stărilor electronice este aceeași ca pentru moleculele biatomice, tratată în amănunt în capitolul 24. Cel mai important lucru este faptul că pentru aceste molecule stările electronice se caracterizează prin numărul cuantic  $\Lambda$ , care determină valoarea proiecției momentului mecanic orbital total, și se împart în mod corespunzător în stări nedegenerate cu  $\Lambda = 0$  (stări  $\Sigma$ , care pot fi  $\Sigma^+$  și  $\Sigma^-$ ) și stări dublu degenerate cu  $\Lambda = 1, 2, \dots$  (stări  $\Pi$ ,  $\Delta, \dots$ ). În cazul existenței unui centru de simetrie, adică în cazul unor molecule cu simetria  $D_{\infty h}$ , de exemplu în cazul moleculei  $\text{CO}_2$ , toate stările se împart în pare și impare și obținem ansamblul de stări posibile (24.5).

Trebuie subliniat că pentru moleculele poliatomice neliniare nu are o anumită valoare bine determinată nici momentul orbital total  $L$  și nici proiecția lui pe o direcție oarecare, legată de moleculă. Valoarea medie a unei asemenea proiecții este nulă și clasificarea stărilor după valorile lui  $\Lambda$  nu mai este posibilă \*\*.

\* Aceste funcții sînt de tipul  $E_g$ , adică pare, dacă sînt antisimetrice și față de planul moleculei, și de tipul  $E_u$ , adică impare, dacă sînt simetrice față de acest plan. Din punctul de vedere al degenerării nu este însă esențial dacă ele sînt pare sau impare.

\*\* În cazul existenței unei axe preferențiale de ordin finit  $C_n$  se poate numai introduce noțiunea de cvasimoment în raport cu această axă (vezi [15], p. 127).

Pentru moleculele poliatomice neliniare care se bucură de una sau mai multe axe de simetrie de ordin finit  $n \geq 3$ , ca și în cazul moleculelor poliatomice liniare, în conformitate cu clasificarea generală sunt posibile

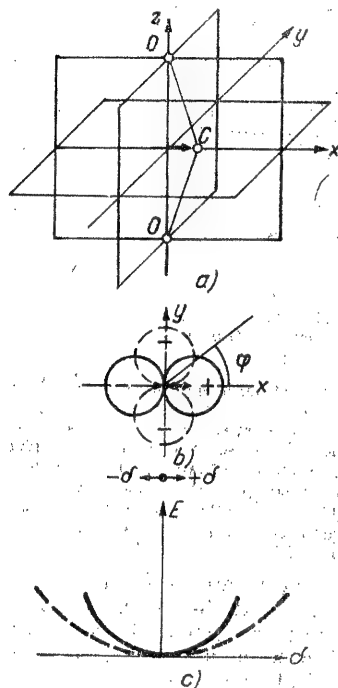


Fig. 26.3. — Stabilitatea vibrațiilor degenerate în cazul unei molecule liniare: a — vibrație dublu degenerată; b — dependența unghiulară a funcțiilor de undă; c — dependența energiei potențiale de deplasarea  $\delta$ .

în cazul moleculelor liniare și în cazul moleculelor neliniare.

Să presupunem că pentru configurația de echilibru a moleculei starea electronică este degenerată și să analizăm influența deplasărilor nucleelor, deplasări care perturbă simetria acestei configurații și conduc la despicarea nivelului electronic inițial degenerat.

Să analizăm mai întâi cazul moleculei liniare  $\text{CO}_2$  cu simetria  $D_{\infty h}$  în starea electronică dublu degenerată  $\Pi$  cu  $\Lambda = 1$ . Cu ocazia vibrației de deformare ce are loc în planul  $xz$  (fig. 26.3 a), simetria moleculei se micșorează și corespunde grupului  $C_{2v}$  cu axa de simetrie  $C_2$

în principiu în afara de stările electronice nedegenerate, și stările electronice degenerate. Se poate arăta însă că asemenea stări sunt nestabile. În felul acesta pentru moleculele poliatomice neliniare sunt posibile numai stări stabile nedegenerate, fiind nestabile. Această afirmație a fost demonstrată de către Jahn și Teller [344], ea fiind frecvent denumită *teorema lui Jahn și Teller*. Afirmația este legată de faptul că pentru moleculele poliatomice neliniare configurația simetrică a nucleelor, care pentru o stare electronică degenerată este stabilă în raport cu vibrațiile total simetrice, se constată a fi, în general vorbind, nestabilă în raport cu unele vibrații parțial simetrice. Spre deosebire de acest caz, stările degenerate ale moleculelor liniare pot fi stabile. Configurația liniară a nucleelor, stabilă în raport cu vibrațiile total simetrice, care au loc de-a lungul axei moleculei, în general vorbind este stabilă și față de vibrațiile parțial simetrice, perpendiculare pe axa moleculei. În felul acesta, nestabilitatea stărilor electronice degenerate reprezintă o particularitate a moleculelor neliniare.

Nu vom da demonstrația afirmației făcute. Demonstrația este bazată pe utilizarea teoriei grupurilor pentru calculul dependenței energiei electronice de deplasările nucleelor (în raport cu configurația simetrică dată).

Ne limităm la tratarea a două exemple care arată în ce constă cauza proprietăților diferite ale stărilor electronice degenerate față de vibrații în

de ordinul doi, care coincide cu axa  $x$ . Avem două funcții electronice pentru starea  $\Pi$ ,  $\psi_0 \cos \varphi$  și  $\psi_0 \sin \varphi$  (vezi (21.13,  $\Lambda = 1$ ), a căror dependență de unghiul  $\varphi$  este arătată în fig. 26.3 b; prima funcție este simetrică față de planul  $OCO$  (pozitivă), iar cea de-a doua antisimetrică. Cu ocazia efectuării deplasării  $\delta$  diferite de zero, energia este diferită pentru stările electronice corespunzătoare, adică nivelul  $\Pi$ , inițial degenerat, se despică în două subnivele, unul pozitiv și altul negativ, iar funcțiile  $\psi_0 \cos \varphi$ ,  $\psi_0 \sin \varphi$  sunt funcții corecte ale aproximației de ordin zero. Se obține o dependență a energiei subnivelelor de deplasarea  $\delta$ , reprezentată în figura 26.3 c; din simetria distribuției densității electronice în raport cu planul  $yz$  rezultă că cu ocazia inversării semnului deplasării  $\delta$  energiile ambelor subnivele sunt aceleași și de aceea valoarea  $\delta = 0$  corespunde la ambele subnivele minimului energiei electronice (în funcție de  $\delta$ , adică starea electronică cu ocazia despiciării rămâne stabilă\*).

Să considerăm acum cazul stării electronice dublu degenerate de tip  $E$  a unei molecule neliniare pătratică cu simetria  $D_{4h}$  (vezi mai sus, fig. 26.2). Simetria moleculei este perturbată cu ocazia vibrațiilor de tipul  $B_1$ , antisimetrice în raport cu axa  $C_4$ , reprezentată în figura 26.4; figura 26.4 a și b diferă de figura 26.4 c și d prin schimbarea fazei vibrațiilor cu  $180^\circ$ , adică prin inversarea semnului deplasărilor. Pentru prima stare electronică având planul nodal  $\sigma_g^{(2)}$  (fig. 26.4 a și b), deplasărilor  $\delta$  și  $-\delta$  le corespund, în general, energii diferite, distincte de valoarea corespunzătoare la  $\delta = 0$ ; obținem o anumită dependență a energiei de  $\delta$  (fig. 26.4 e, curba  $E_1$ ); de remarcat că nu există cauze condiționate de simetrie în baza cărora valorii  $\delta = 0$  să-i corespundă un minim. Pentru cea de-a doua stare electronică, având planul nodal  $\sigma_g^{(2)}$  (fig. 26.4 b și d), după cum se poate ușor vedea, energia cu ocazia deplasării  $\delta$  este aceeași ca pentru prima stare electronică, corespunzătoare deplasării  $-\delta$  și invers; intradevăr, figura 26.4 b diferă de figura 26.4 c, iar figura 26.4 d de figura 26.4 a numai printr-o rotație cu  $90^\circ$ . În figura 26.4 e obținem o curbă  $E_2$ ; curbele  $E_1$  și  $E_2$  se intersectează pentru  $\delta = 0$ , în conformitate cu faptul că pentru configurația cu simetria  $D_{4h}$  stările electronice sunt degenerate, iar energiile lor coincid. Se poate întâmpla ca între valorile deplasărilor  $\delta$  și  $-\delta$  energia să prezinte un minim (fig. 26.4 f); acest minim are aceeași formă, pentru ambele stări electronice însă nu corespunde la  $\delta = 0$ ; ci unei alte valori, cu alte cuvinte configurația stabilă este o configurație cu o simetrie mai joasă, pentru care stările electronice sunt nedegenerate.

Exemplul tratat al moleculei cu simetria  $D_{4h}$  este tipic pentru moleculele poliatomice neliniare, care aparțin grupurilor punctuale cu simetrie medie și înaltă de ordin finit. Numai în cazul moleculelor liniare simetria configurației de echilibru este astfel încât stările electronice degenerate pot fi stabile.

\* În principiu poate avea loc și un maxim, însă, de regulă, configurației celei mai simetrice ( $\delta = 0$ ) îi corespunde tocmai un minim.

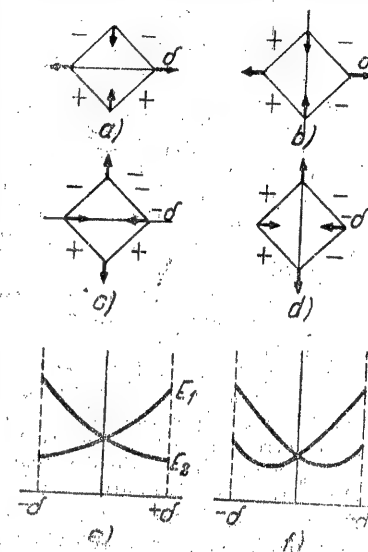


Fig. 26.4. — Instabilitatea stărilor degenerate în cazul unei molecule neliniare: a — prima stare în cazul deplasării  $\delta$ ; b — a doua stare în cazul deplasării  $\delta$ ; c — prima stare în cazul deplasării  $-\delta$ ; d — a doua stare în cazul deplasării  $-\delta$ ; e — dependența energiei potențiale de deplasare în lipsa unui minim; f — dependența energiei potențiale de deplasare în cazul existenței unui minim deplasat.

\* Demonstrația completă se poate găsi în lucrarea lui Jahn și Teller [344], iar ideea respectivă este expusă în cartea lui Landau și Lifșit ([131], p. 423).

Pînă în prezent am analizat proprietățile stărilor electronice ale moleculelor poliatomice, determinate de simetria lor spațială. Degenerarea despre care s-a vorbit a fost o degenerare orbitală. O importanță deosebită prezintă și caracterizarea stărilor electronice ale moleculelor poliatomice prin multiplicitatea lor  $\kappa = 2S + 1$ , unde  $S$  este valoarea numărului cuantic de spin, care determină momentul de spin total. Analog cazului moleculelor biatomice, de regulă, acest moment se păstrează aproximativ și numărul cuantic  $S$  are un sens fizic. În principiu, ca și în cazul atomilor, în cazul moleculelor cu un număr par de electroni  $S$  poate lua valorile  $S = 0, 1, \dots$ , iar în cazul moleculelor cu un număr impar de electroni valorile  $S = 1/2, 3/2, \dots$ . Practic însă în primul caz avem, de regulă,  $S = 0$  sau  $S = 1$ , iar în cel de-al doilea caz  $S = 1/2$ . Acest lucru poate fi înțeles dacă se pornește de la imaginea păturilor electronice moleculare ale moleculelor poliatomice analog procedurii adoptate în capitolul 24 pentru moleculele biatomice (vezi p. 873).

După simetria lor, diverșii electroni moleculari aparțin tipurilor de simetrie determinate de simetria configurației de echilibru, adică la tipurile nedegenerate, dublu degenerate sau triplu degenerate. Dacă se iau în considerare cele două orientări posibile ale spinului unui electron aflat într-o stare moleculară dată, caracterizată printr-o anumită distribuție a densității electronice, obținem păturile care se completează cu doi, patru și, respectiv, șase electroni moleculari echivalenți; cele mai tipice sînt păturile ce se obțin pentru tipurile de simetrie nedegenerate și care se completează cu doi electroni echivalenți. Numai aceste pături electronice sînt posibile pentru moleculele poliatomice aparținînd grupurilor de simetrie joasă, adică pentru o bună parte din molecule; numărul moleculelor aparținînd grupurilor de simetrie medie (în particular liniară) și înaltă este relativ mic. Chiar la moleculele biatomice, cele neliniare (adică cu simetria  $C_s$  și  $C_{2v}$ ) se întîlnesc mai frecvent decît cele liniare. Dintre moleculele tetraatomice, numai moleculele de tipul  $XY_3$  (cu simetria  $C_{3v}$  sau  $D_{3h}$ ) și unele molecule liniare nu aparțin grupurilor de simetrie joasă. O dată cu creșterea numărului atomilor, o fracțiune din ce în ce mai mare de molecule începe să se bucure de o simetrie joasă și din ce în ce mai rar se întîlnesc molecule cu o simetrie medie și mai ales înaltă.

Să analizăm mai în amănunt cazul deosebit de important al moleculelor avînd numai pături moleculare completabile cu doi electroni. În cazul moleculelor chimic stabile care, de regulă, au un număr par de electroni, în starea electronică fundamentală există numai pături completate și spinul total  $S$  este nul (fig. 26.5 a). Cu ocazia excitării moleculei, unul dintre electroni trece în pătura incompletă și iau naștere doi electroni neechivalenți, fapt care conduce la valori  $S = 0, 1$  (fig. 26.5 b). În felul acesta, starea fundamentală este o stare de singleți, iar stările excitate sînt stări de singleți și de tripleți. În cazul moleculelor cu un număr impar de electroni, de regulă nestabile, de exemplu în cazul diverșilor radicali, în starea fundamentală există un electron nepereche (fig. 26.5 d) și spinul total este egal cu spinul acestui electron, adică  $S = 1/2$ . Acesta este electronul care se excită cel mai ușor, trecînd în

păturile libere (fig. 26.5 c) și din nou iau naștere stări cu  $S = 1/2$ . În felul acesta, atît starea fundamentală, cît și stările excitate sînt stări de dubleți.

În principiu, în cazul unui număr impar de electroni este posibilă excitarea unui electron al unei pături complete, proces care conduce la stările cu  $S = 1/2, 3/2$  (fig. 26.5 f), însă acest caz se realizează destul de rar. Mai rar încă este cazul de excitare (în cazul unui număr par de electroni) a doi electroni din două pături diferite, fapt care conduce la stări cu  $S = 0, 1, 2$  (fig. 26.5 e).

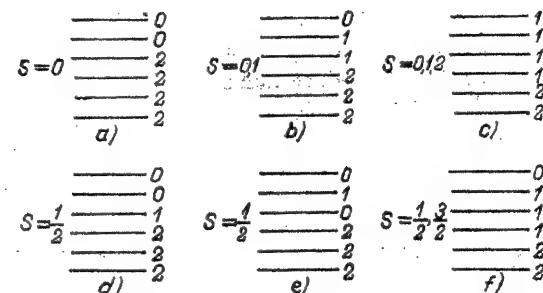


Fig. 26.5. — Completarea păturilor electronice moleculare: a, b, c — în cazul unui număr par de electroni; d, e, f — în cazul, unui număr impar de electroni. În dreapta sînt indicate numerele de completare ale păturilor moleculare.

Pentru molecule cu simetrie medie și înaltă, avînd de asemenea pături moleculare completabile cu patru sau șase electroni, în cazul unui număr par de electroni în starea fundamentală pot fi incomplete păturile cu doi și patru electroni (ultima situație pentru păturile completabile cu șase electroni), fapt care conduce la valoarea posibilă  $S = 1$ , ca și în cazul moleculei biatomice de oxigen  $O_2$ , cu starea fundamentală  $^3\Sigma_g^-$ . Asemenea cazuri sînt însă destul de rare. Rareori întîlnim și spinul cu  $S > 1$  pentru stările excitate. În cazul unui număr impar de electroni ca și înainte, de regulă, se obține  $S = 1/2$  atît pentru starea fundamentală cît și pentru stările excitate. Analiza diverselor posibilități concrete arată că în general, în majoritatea covârșitoare a cazurilor, regulile formulate mai sus sînt valabile și pentru moleculele cu simetrie medie și înaltă. În felul acesta, pentru toate moleculele poliatomice  $S$  ia de regulă următoarele valori:

$$\left. \begin{array}{l} \text{număr par de electroni : } S = 0 \text{ pentru starea fundamentală,} \\ \quad \quad \quad S = 0,1 \text{ pentru stările excitate,} \\ \text{număr impar de electroni : } S = 1/2 \text{ pentru toate stările.} \end{array} \right\} (26.1)$$

Datorită existenței spinului, moleculele cu un număr impar de electroni pot fi puse în evidență după metoda rezonanței paramagnetice (vezi § 14.8, p. 486). În momentul de față, această metodă se utilizează pe scară largă pentru cercetarea radicalilor liberi [101], [73].

Să analizăm acum influența degenerării (legată de spin) asupra stabilității stărilor electronice ale moleculelor poliatomice. Pentru  $S = 1/2$  există o dublă degenerare, iar pentru  $S = 1$  una triplă. Dubla degenerare de spin pentru molecule cu un număr impar de electroni, care se păstrează în conformitate cu teorema lui Kramers în orice câmp electric (vezi p. 491), nu perturbă nici stabilitatea stărilor electronice. În cazul unei triple degenerări de spin (ca și în cazul unor degenerări de ordin superior pentru  $S = 3/2, 2, \dots$ ) se constată că stările electronice ale moleculelor cu simetrie medie și înaltă sînt nestabile [345], ca și în cazul degenerării orbitale tratate mai înainte. Totuși, după cum se poate arăta, în lipsa unei degenerări orbitale existența unui spin  $S \geq 1$  duce numai la o perturbare neînsemnată a simetriei configurației de echilibru.

Avem cazul din figura 26.4, f, în care minimul energiei se obține pentru deplasări mici față de poziția inițială de echilibru.

În cazul existenței unei degenerări orbitale, interacțiunea spin-orbită poate duce la o despărțire pentru care subnivelul inferior este nedegenerat, iar configurația simetrică corespunzătoare a nucleelor este stabilă [345], [96].

Trebuie menționat că instabilitatea stărilor electronice degenerat ale moleculelor poliatomice neliniare are loc pentru stările electronice ale moleculei luate în ansamblu. Stările electronice ale diversilor electroni moleculari pot fi degenerat fără ca aceasta să ducă la o instabilitate a moleculei. În particular, în cazul existenței a doi electroni într-o pătură moleculară capabilă să primească patru electroni, starea electronică rezultantă poate fi nedegenerată și, prin urmare, stabilă.

## § 26.2. BAZELE TEORIEI VALENȚEI ORIENTATE

O particularitate importantă a legăturii chimice în molecule poliatomice, care o deosebește de legătura chimică din molecule biatomice, constă în aceea că într-o moleculă poliatomică există totdeauna atomi legați de alți doi atomi sau chiar cu un număr mai mare de atomi. Astfel, chiar într-o moleculă triatomică de tip  $XY_2$  atât liniară (de exemplu  $CO_2$ ), cât și neliniară (de exemplu  $H_2O$ ), atomul central X formează două legături chimice  $X-Y^{(1)}$  și  $X-Y^{(2)}$  cu doi atomi Y. În molecule mai complicate, atomii pot forma câte trei (ca, de exemplu, atomul N din  $NH_3$  sau atomii C din  $C_2H_4$ ), patru (ca atomul C în  $CH_4$  sau  $C_2H_6$ ) sau mai multe legături (ca atomul U din  $UF_6$ ).

Destul de importante sînt problemele care privesc numărul legăturilor chimice pe care le poate forma un atom dat și așezarea relativă a acestor legături.

În cazul legăturilor homeopolare (covalente) realizate prin perechi de electroni moleculari, în fiecare pereche participă câte un electron exterior

\* Problema stărilor electronice posibile pentru o configurație moleculară electronică dată va fi discutată în § 26.5.

aparținînd atomului considerat, și numărul total al legăturilor acestui atom cu cei vecini este determinat de valența lui maximă, egală cu numărul electronilor exteriori (de valență). În același timp, ca și în cazul moleculelor biatomice, legăturile duble se realizează prin două perechi de electroni, iar cele triple prin trei. Pentru o anumită legătură — simplă, dublă sau triplă — se păstrează aproximativ și la o moleculă poliatomică clasificarea electronilor după tipuri în conformitate cu valoarea proiecției momentului orbital al electronului  $\lambda$  pe direcția legăturii, în particular își păstrează sensul noțiunea de electroni  $\sigma$  și  $\pi$  ( $\lambda = 0$  și  $\lambda = 1$ ). Noțiunea de electroni  $\pi$  are o importanță deosebită pentru moleculele în care o serie de legături se găsesc în același plan.

În particular, numeroase molecule de coloranți care prezintă absorbție în domeniul vizibil al spectrului au electroni  $\pi$ . Acești electroni condiționează apariția unor nivele relativ apropiate, tranzițiile dintre care determină absorbția menționată. Mai târziu vom analiza teoria calitativă a unor asemenea nivele electronice  $\pi$  (vezi § 26.4, p. 968).

Starea atomului (care are electroni de valență), în care acesta poate forma legături chimice se numește *stare de valență*. Pentru o stare de valență este caracteristică existența unor electroni *nepereche*, adică a unor electroni ai căror spini nu se compensează între ei. În fiecare stare monoelectronică orbitală se pot găsi, în conformitate cu principiul lui Pauli, doi electroni cu spini opuși ( $m = 1/2$ ,  $m = -1/2$ , vezi p. 237). Asemenea electroni *pereche* nu participă la formarea legăturii chimice. Dimpotrivă, fiecare electron exterior nepereche, aparținînd unui atom dat, poate participa la formarea legăturii, formînd împreună electronul exterior, de asemenea nepereche și aparținînd unui alt atom, o pereche electronică de electroni moleculari echivalenți, care formează legătura.

În cazul formării moleculei de azot  $N_2$  cu legătură triplă (vezi § 24.8 p. 894), drept stare de valență pentru fiecare din atomii de azot este starea fundamentală  $2p^3 4S$  și avem astfel trei stări orbitale monoelectronice,  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ , cu un singur electron în fiecare dintre ele; aceștia sînt electronii care participă la formarea celor trei perechi electronice care dau o legătură  $\sigma$  și două legături  $\pi$  (vezi fig. 24.13 și tabela 24.4 din § 24.8).

Trebuie subliniat că compensarea spinilor pentru fiecare pereche de electroni este obligatorie numai pentru păturile moleculare care conțin doi electroni echivalenți (cazul păturilor  $\sigma$ ) și este în acest caz o consecință a principiului lui Pauli, ca și compensarea spinilor din stările orbitale monoelectronice ale atomului. Pentru păturile moleculare care conțin patru electroni echivalenți (cazul păturilor  $\pi$  și  $\delta$ ), spinii a doi electroni echivalenți s-ar putea să nu se compenseze, situație care are loc, de exemplu, la molecula  $O_2$  cu starea fundamentală  $3\Sigma_g^-$  (vezi tabela 24.4).

Problema privind așezarea relativă a legăturilor homeopolare formate de atomul dat poate fi rezolvată pornindu-se de la imaginea distribuției densității electronice pentru starea de valență a atomului dacă se ține seama de faptul că *stabilitatea legăturilor ce se formează este cu atât mai mare cu cît norii electronici ai electronilor atomici corespunzători se suprapun în mai mare măsură* (vezi § 24.6 p. 878 și § 24.7 p. 886). Din punct de vedere energetic, cea mai convenabilă este aceea așezare a atomilor la care suprapunerea norilor electronici pentru electronii nepereche ai atomului dat și a norilor elec-



tronici pentru electronii nepereche ai atomilor ce se atașează este maximă. O asemenea așezare a atomilor, corespunzătoare minimului energiei întregului sistem, se realizează în fapt. În felul acesta, imaginea intuitivă a suprapunerii norilor electronici, sau, cum se spune de multe ori, a suprapunerii orbitalilor electronici, permite să se urmărească calitativ așezarea reciprocă

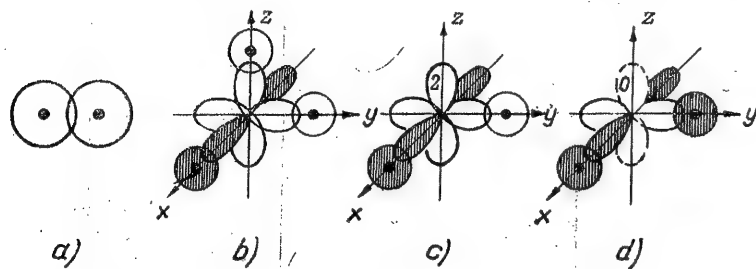


Fig. 26.6. — Formarea legăturilor: a — de către un atom cu un electron *s* nepereche; b — de către un atom cu trei electroni *p* nepereche; c, d — de către atom cu doi electroni *p* nepereche.

a legăturilor formate de atomi în stări de valență și constituie baza teoriei valenței orientate.

Teoria valenței orientate a fost elaborată de Pauling în 1931 [347] și expusă într-o serie de monografii, în particular în monografia autorului însuși [88], consacrată naturii legăturii chimice, și în monografia de chimie cuantică (vezi, de exemplu, [86] — [87 a]). O bună expunere a teoriei valenței orientate, cum și a unei serii de alte probleme de teorie cuantică a moleculelor, se poate găsi în cartea lui Veselov [82].

Pentru un atom cu un singur electron *s* nepereche, având o distribuție simetrică a densității electronice (fig. 26.6 a; vezi și fig. 24.13. a, p. 893), formarea legăturii poate avea loc în orice direcție. Întîlnim această situație în cazul formării legăturilor de către atomul de hidrogen cu un electron 1s și de atomul de litiu cu un electron exterior 2s. În ambele cazuri, drept stare de valență este starea S.

Pentru atomul cu trei electroni *p* exteriori nepereche, care au o distribuție axial-simetrică a densității electronice de-a lungul a trei axe perpendiculare între ele (fig. 26.6 b; vezi și fig. 24.13. b), suprapunerea maximă a norilor electronici se obține de-a lungul acestor axe, cu alte cuvinte un asemenea atom poate forma trei legături perpendiculare între ele. Drept exemplu poate servi atomul de azot cu trei electroni exteriori 2*p* și cu starea de valență de cuartet <sup>4</sup>S (vezi mai sus p. 947). El poate forma trei legături cu atomii de hidrogen, care, în conformitate cu cele expuse, trebuie să se așeze după niște unghiuri drepte. Ajungem astfel la forma piramidală a moleculei de amoniac NH<sub>3</sub>, adică obținem un rezultat calitativ corect.

În realitate, unghiurile din molecula NH<sub>3</sub> sînt mai mari; ele au valoarea 106°47' în loc de 90°. Acest fapt se explică în mod firesc prin repulsia atomilor de hidrogen. O asemenea creștere a unghiurilor dintre legături, formate de atomi cu electroni exteriori *p*, are loc și într-o serie de alte cazuri.

Un alt caz de formare a legăturilor de către un atom cu electroni *p* exteriori se realizează în cazul existenței a patru electroni exteriori *p*. În acest caz, una dintre cele trei orbite *p* posibile se completează cu doi electroni și pentru formarea legăturilor rămîn disponibile două orbite (de exemplu *p<sub>x</sub>* și *p<sub>y</sub>*, așa cum se arată în fig. 26.6 c) cu doi electroni nepereche. Pentru ilustrarea acestui caz se poate da ca exemplu cazul atomului de oxigen, cu patru electroni exteriori 2*p*, care dau starea de valență de tripleți <sup>3</sup>P. Atomul de oxigen poate forma două legături cu atomii de hidrogen, care formează un unghi drept. Ajungem astfel la forma triunghiulară a moleculei de apă H<sub>2</sub>O, adică din nou se obține un rezultat calitativ corect\*.

Pînă acum am considerat formarea legăturilor de către un atom fie cu electroni *s* nepereche, fie cu electroni *p* nepereche. Este important de semnalat că pentru electronii *p* există o degenerare: celor trei orbite *p* posibile (*p<sub>x</sub>*, *p<sub>y</sub>*, *p<sub>z</sub>*) le corespunde aceeași energie, ele bucurîndu-se de același proprietăți în ceea ce privește formarea legăturilor. Electronii *s*, avînd același număr cuantic principal *n* ca și electronii *p* (de exemplu electronii 2s) sînt legați mai puternic în pătura *ns*<sup>2</sup>; acesta este motivul pentru care ei au putut să nu fie luați în considerare în cazurile discutate de formarea legăturilor prin intermediul electronilor 2*p*. Totuși, într-un mare număr de cazuri, în particular în cazul deosebit de important al atomului de carbon cu configurația normală 2s<sup>2</sup> 2*p*<sup>2</sup>, ar fi fost incorect să se considere că la formarea legăturilor participă numai electroni de un singur tip. Dacă pentru atomul de carbon aflat în starea fundamentală bivalentă 2s<sup>2</sup> 2*p*<sup>2</sup> <sup>3</sup>P se poate explica formarea radicalului CH<sub>3</sub>, cu o formă neliniară, datorită celor doi electroni *p* nepereche (vezi fig. 26.6 d), pentru explicarea tetravalenței atomului de carbon este necesar să se țină seama de toți cei patru electroni exteriori aflați în stratul bicuantic. Din punct de vedere fizic, aceasta se explică prin aceea că energiile electronilor 2s și 2*p* diferă relativ puțin între ele. Diferența energiilor lor este considerabil mai mică decît energia ce se pune în libertate cu ocazia formării legăturilor chimice de către atomul de carbon.

Energia necesară pentru trecerea atomului de carbon din starea bivalentă 2s<sup>2</sup> 2*p*<sup>2</sup> <sup>3</sup>P în starea tetravalentă 2s2*p*<sup>2</sup> <sup>3</sup>S, în care toți cei patru electroni sînt nepereche, reprezintă 4,2 eV (vezi § 11.3, p. 365), iar energia de formare a moleculei de metan CH<sub>4</sub> din atomul C și patru atomi H este 43,5 eV, adică aproximativ de 10 ori mai mare.

Considerînd că electronii în stările *ns* și *np* au aceeași energie, adică considerînd aceste stări ca degenerate între ele, ajungem la stări noi în care distribuția densității electronice poate fi alta, diferită de distribuția densității electronice corespunzătoare electronilor *s* și *p* luați în parte. Această distribuție, corespunzătoare amestecării stărilor *s* și *p* sau, cum se mai spune, *hibridizării* lor trebuie aleasă în așa fel încît să ofere o concentrație maximă a

\* Și în acest caz unghiul real dintre legături este mai mare decît cel teoretic, și anume are valoarea 104°27' (vezi p. 634).

densității electronice după anumite direcții, care să favorizeze formarea unor legături chimice cât mai stabile (în conformitate cu criteriul suprapunerii orbitelor electronice).

Pornind de la distribuțiile densității electronice pentru starea  $s$  și cele trei stări  $p$  reprezentate în figura 26.7 *a*, putem obține noi distribuții ale

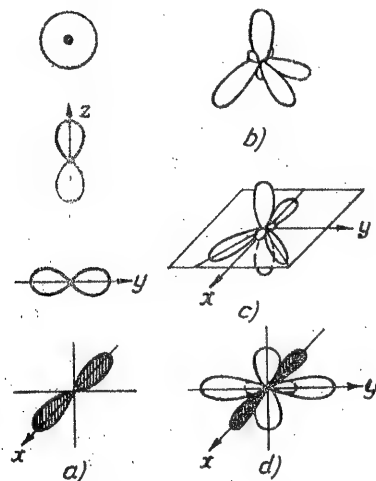


Fig. 26.7. — Distribuția densității electronice pentru stări hibride: *a* — stările inițiale; *b* — hibridizarea  $sp^3$ ; *c* — hibridizarea  $sp^2$ ; *d* — hibridizarea  $sp$ .

densității electronice, cele mai favorabile pentru formarea legăturilor și corespunzătoare unor stări hibride; aceste distribuții sînt reprezentate în figura 26.7 *b*, *c*, *d*. Combinînd starea  $s$  și toate cele trei stări  $p$  (hibridizarea  $sp^3$ ), ajungem la patru stări, avînd concentrații ale densității electronice orientate după patru axe ale tetraedrului (fig. 26.7 *b*). Aceasta duce la o așezare tetraedrică a legăturilor formate de către atomul de carbon. Combinînd starea  $s$  și două stări  $p$  (hibridizarea  $sp^2$ ), obținem trei stări cu o concentrație a densității electronice după trei direcții, situate în același plan și formînd între ele unghiuri de  $120^\circ$ ; de-a lungul direcției perpendiculare avem vechea orbită  $p$  (fig. 26.7 *c*); hibridizarea are loc în planul  $xy$ ). În sfîrșit, combinînd starea  $s$  și o stare  $p$  (hibridizarea  $sp$ ), aungem la două stări cu o concentrație a densității electronice în sensuri opuse după una din axe; după direcții perpendiculare avem cele două orbite  $p$  de dinainte (fig. 26.7 *d*); hibridizarea  $sp$  are loc de-a lungul axei  $y$ ).

În primul caz ( $sp^3$ ) avem o așezare spațială a patru legături, în al doilea caz ( $sp^2$ ) o așezare plană a trei legături și în cel de-al treilea caz ( $sp$ ) o

așezare liniară a două legături. În mod corespunzător obținem o așezare spațială, plană și liniară a atomilor atașați la atomul considerat.

Menționăm că hibridizarea  $sp^2$  permite să se explice formarea dublelor legături  $C = C$ , iar hibridizarea  $sp$  formarea a celor triple  $C \equiv C$ , așa cum se va analiza în cele ce urmează (vezi § 26.3).

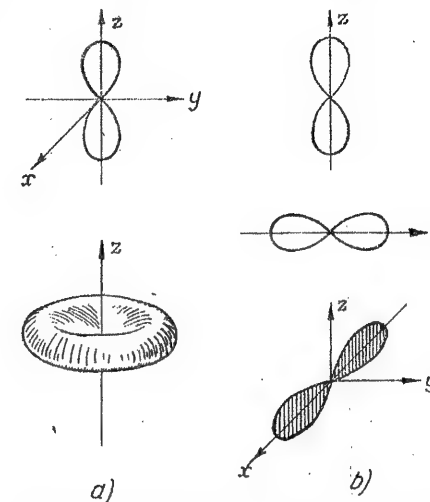


Fig. 26.8. — Distribuția densității electronice: *a* — pentru stările  $\psi_{n1,0}$ ,  $\psi_{n1,1}$  și  $\psi_{n1,-1}$ ; *b* — pentru stările  $\psi_{pz} = \psi_{n1,0}$ .

$$\psi_{p_x} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{n1,1} + \psi_{n1,-1}) \text{ și } \psi_{p_y} = \frac{1}{i\sqrt{2}} (\psi_{n1,1} - \psi_{n1,-1}).$$

Din punct de vedere cuantic, pentru o stare  $r$ -degenerată avem  $r$  funcții de undă independente (vezi p. 49), care pot fi alese în moduri diferite, formînd combinații liniare ale funcțiilor alese inițial. În cazul existenței perturbării, situația arbitrară existentă în alegerea funcțiilor de undă se elimină. În cazul considerat, drept perturbare se poate considera interacțiunea dintre atomul aflat în starea de valență și atomii înconjurători. Trebuie găsite asemenea combinații liniare ale funcțiilor de undă independente, corespunzătoare stărilor degenerate, care să dea funcții corecte ale aproximației de ordin zero; asemenea funcții sînt funcțiile de undă monoelectronice ale atomului dat, care se suprapun cel mai mult peste funcțiile de undă monoelectronice ale atomilor ce se atașează. Vom analiza aceste funcții, folosind exemplul electronilor  $s$  și  $p$ .

Dacă ținem seama numai de tripla degenerare orbitală pentru electronii  $p$ , atunci pentru valorile  $m_l = 0, \pm 1$  ale proiecției momentului orbital pentru  $l = 1$  funcțiile de undă au forma următoare (vezi (6.40) și tab. 6.4):

$$\left. \begin{aligned} \psi_{n1,0} &= \sqrt{3} f_{n1}(r) \cos \theta, \\ \psi_{n1,1} &= \frac{1}{2} \sqrt{6} f_{n1}(r) \sin \theta e^{i\varphi}, \\ \psi_{n1,-1} &= \frac{1}{2} \sqrt{6} f_{n1}(r) \sin \theta e^{-i\varphi}. \end{aligned} \right\} \quad (26.2)$$



Distribuția unghiulară a densității electronice pentru funcțiile (26.2) este determinată de factorii  $\cos^2 \theta$  și  $\sin^2 \theta$  și se bucură de o simetrie axială în raport cu axa  $z$  (fig. 26.8 a). Distribuția densității electronice pentru stările cu  $m_l = 1$  și  $m_l = -1$  este aceeași. În afara funcției  $\psi_s = \psi_{n1,0}$ , funcții corecte ale aproximației de ordin zero care să dea o concentrație maximă a densității electronice după anumite direcții sînt și combinațiile liniare ale funcțiilor  $\psi_{n1,1}$  și  $\psi_{n1,-1}$ :

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{n1,1} + \psi_{n1,-1}) &= f_{n1}(r) \sin \theta \frac{e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}}{2} \sqrt{3} = \sqrt{3} f_{n1}(r) \sin \theta \cos \varphi, \\ \frac{1}{i\sqrt{2}} (\psi_{n1,1} - \psi_{n1,-1}) &= f_{n1}(r) \sin \theta \frac{e^{i\varphi} - e^{-i\varphi}}{2i} \sqrt{3} = \sqrt{3} f_{n1}(r) \sin \theta \sin \varphi. \end{aligned} \right\} \quad (26.3)$$

Pentru acestea obținem distribuții unghiulare ale densității electronice care se bucură de simetrie axială în raport cu axele  $x$  și, respectiv,  $y$  și perfect analoge distribuției densității electronice pentru funcția  $\psi_{n1,0}$  în raport cu axa  $z$  (fig. 26.8 b). În cele din urmă ajungem la funcțiile  $\psi_{p_x}$ ,  $\psi_{p_y}$ ,  $\psi_{p_z}$ :

$$\left. \begin{aligned} \psi_{p_x} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{n1,1} + \psi_{n1,-1}) = \sqrt{3} f_{n1}(r) \sin \theta \cos \varphi, \\ \psi_{p_y} &= \frac{1}{i\sqrt{2}} (\psi_{n1,1} - \psi_{n1,-1}) = \sqrt{3} f_{n1}(r) \sin \theta \sin \varphi, \\ \psi_{p_z} &= \psi_{n1,0} = \sqrt{3} f_{n1}(r) \cos \theta, \end{aligned} \right\} \quad (26.4)$$

cărora le corespund distribuții ale densității electronice puse la baza tratării legăturilor formate de electronii  $p$ .

În felul acesta am fundamentat aspectul distribuției densității electronice pentru electronii  $p$  de care ne-am folosit mai înainte cu ocazia analizării formării legăturilor  $\sigma$  și  $\pi$  în molecule biatomice (§ 24.8, p. 892), cum și în paragraful de față cu ocazia analizei formării a două sau trei legături (care, în virtutea simetriei axiale, sînt legături  $\sigma$ ) de către un atom cu electroni de valență  $p$ . Observăm astfel că alegerea drept funcții independente ale aproximației de ordin zero a funcțiilor  $\psi_{p_x}$ ,  $\psi_{p_y}$ ,  $\psi_{p_z}$  corespunde principiului de formare a funcțiilor de undă care să dea o concentrație maximă posibilă a densității electronice după anumite direcții.

Să analizăm acum cazul în care starea  $s$  poate fi considerată aproximativ ca degenerată, concomitent cu stările  $p$ . Atunci degenerarea orbitală este cvadruplă și în afară de cele trei funcții (26.4) avem și o a patra funcție:

$$\psi_s = \psi_{n0,0} = f_{n0}(r) Y_{00}(\theta, \varphi) = f_{n0}(r), \quad (26.5)$$

care nu depinde de variabilele unghiulare ( $Y_{00}(\theta, \varphi) = 1$ , vezi tabela 6.4, p. 212). Urmează să construim funcțiile corecte ale aproximației de ordin zero ca niște combinații liniare între funcțiile (26.4) și funcția (26.5), care să ofere o concentrație maximă posibilă a densității electronice după anumite direcții. Dacă se iau combinațiile liniare ale tuturor celor patru funcții (hibridizarea  $sp^3$ ), ceea ce corespunde cazului de interacțiune a atomului considerat cu alți patru atomi (monovalenți), combinațiile liniare corecte sînt de forma [347], [88]

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{2} (\psi_s + \psi_{p_x} + \psi_{p_y} + \psi_{p_z}), \\ \psi_2 &= \frac{1}{2} (\psi_s + \psi_{p_x} - \psi_{p_y} - \psi_{p_z}), \\ \psi_3 &= \frac{1}{2} (\psi_s - \psi_{p_x} + \psi_{p_y} - \psi_{p_z}), \\ \psi_4 &= \frac{1}{2} (\psi_s - \psi_{p_x} - \psi_{p_y} + \psi_{p_z}). \end{aligned} \right\} \quad (26.6)$$

Acestea corespund la patru stări, avînd o distribuție a densității electronice reprezentată în figura 26.7 b. Dacă se iau combinațiile liniare dintre funcția  $s$  și două funcții  $p$  (hibridizarea  $sp^2$ ), ceea ce corespunde cazului de interacțiune a atomului considerat cu alți trei atomi (doi monovalenți și unul bivalent), combinațiile liniare corecte sînt de forma

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}} \psi_s + \sqrt{\frac{2}{3}} \psi_{p_x}, \\ \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}} \psi_s - \frac{1}{\sqrt{6}} \psi_{p_x} + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{p_y}, \\ \psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{3}} \psi_s - \frac{1}{\sqrt{6}} \psi_{p_x} - \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_{p_y}. \end{aligned} \right\} \quad (26.7)$$

Acestea corespund figurii 26.7 c. În sfîrșit, dacă se iau combinațiile liniare dintre funcția  $s$  și o funcție  $p$  (hibridizarea  $sp$ ), ceea ce corespunde cazului de interacțiune a atomului considerat cu alți doi atomi (bivalenți sau unul trivalent și unul monovalent), combinațiile liniare corecte sînt pur și simplu suma și diferența funcțiilor  $\psi_s$  și  $\psi_{p_x}$ :

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_s + \psi_{p_x}), \\ \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_s - \psi_{p_x}). \end{aligned} \right\} \quad (26.8)$$

Acestea corespund figurii 26.7 d.

Am obținut astfel explicarea celor trei cazuri de formare a legăturilor de către atomul tetravalent cu electroni  $s$  și  $p$ , în particular de către atomul de carbon. Se pot găsi cu ușurință valorile funcțiilor de undă cărora le corespund concentrațiile maxime ale densității electronice după anumite direcții. În cazul funcțiilor (26.6), dacă utilizăm reprezentarea așezării tetraedrice a legăturilor cu ajutorul cubului (vezi fig. 18.23, p. 625), aceste valori maxime se obțin pentru direcțiile care trec prin vîrfurile cubului (fig. 26.9 a). Considerînd aproximativ că funcțiile radiale  $f_{n1}(r)$  și  $f_{n0}(r)$  din (26.4) și (26.5), pentru valori ale distanței  $r$ , pentru care suprapunerea funcțiilor electronice este esențială, sînt aceleași și egale cu  $f(r)$ , putem scrie funcțiile (26.4) și (26.5), trecînd de la coordonate sferice la cele rectangulare, sub forma

$$\left. \begin{aligned} \psi_s &= f(r) \cdot 1, \\ \psi_{p_x} &= \sqrt{3} f(r) \frac{x}{r}, \\ \psi_{p_y} &= \sqrt{3} f(r) \frac{y}{r}, \\ \psi_{p_z} &= \sqrt{3} f(r) \frac{z}{r}. \end{aligned} \right\} \quad (26.9)$$

Prima dintre funcțiile (26.6) este maximă după direcția 1 (situată în octantul  $x, y, z$ ). Dat fiind că pentru această direcție  $\frac{x}{r} = \frac{y}{r} = \frac{z}{r} = \frac{1}{\sqrt{3}}$ , valoarea ei este

$$\psi_1 = \frac{1}{2} f(r) \left( 1 + \sqrt{3} \frac{x}{r} + \sqrt{3} \frac{y}{r} + \sqrt{3} \frac{z}{r} \right) = 2f(r). \quad (26.10)$$

\* Aceste rapoarte au valoarea  $\cos \frac{\alpha}{2}$ , unde  $\alpha = 109^\circ 28'$ , adică o valoare corespunzătoare unghiului tetraedric; vezi figura 26.9.

Aceleși valori au și funcțiile  $\psi_2$ ,  $\psi_3$  și  $\psi_4$  după direcțiile 2, 3, și 4, în timp ce valorile funcțiilor  $\psi_{p_y}$ ,  $\psi_{p_z}$ ,  $\psi_{p_x}$  după direcțiile  $x$ ,  $y$ ,  $z$  sint  $\sqrt{3} f(r)$ , iar valorile funcției  $\psi_s$  după orice direcție sint pur și simplu  $f(r)$ .

În mod analog se găsesc valorile maxime  $1,991 f(r)$  pentru funcțiile (26.7) după direcțiile 1, 2 și 3, situate în planul  $xy$  și care formează între ele unghiuri de  $120^\circ$  (fig. 26.9 b), de asemenea valorile maxime  $1,930 f(r)$  pentru funcțiile (26.8) după direcțiile 1 și 2 de-a lungul axei  $x$  (fig. 26.9 c) \*.

Ca urmare, dacă luăm drept unitate valoarea funcției  $\psi_s$ , valorile maximo posibile ale funcțiilor de tipul  $sp^3$ ,  $sp^2$ ,  $sp$ ,  $p$  și  $s$  sint

$$\left. \begin{array}{ccccc} sp^3 & sp^2 & sp & p & s \\ 2 & 1,991 & 1,930 & 1,732 & 1 \end{array} \right\} \quad (26.11)$$

Dacă considerăm că energia de legătură este proporțională cu produsul părților unghiulare ale funcțiilor de undă monoclectronice corespunzătoare atomilor care formează legătura (fapt confirmat de calcule ale mecanicii cuantice aproximative [348]), atunci tăriile legăturilor sint \*\* (dacă luăm tăria legăturii  $s-s$  drept unitate)

$$\left. \begin{array}{ccccc} sp^3 - sp^3 & sp^3 - sp^2 & sp - sp & p - p & s - s \\ 4 & 3,982 & 3,725 & 3 & 1 \end{array} \right\} \quad (26.12)$$

În felul acesta, formarea legăturilor cu participarea orbitărilor hibridi este convenabilă din punct de vedere energetic.

Menționăm că valoarea  $2f(r)$  reprezintă valoarea maximă a funcției ce se obține prin suprapunerea funcției  $\psi_s$  peste una dintre funcțiile  $\psi_p$ . Într-adevăr, dacă construim combinația liniară  $\psi = a\psi_s + b\psi_{p_x}$ , unde coeficienții  $a$  și  $b$  satisfac condiția de normare  $a^2 + b^2 = 1$ , de unde  $b = \sqrt{1 - a^2}$ , atunci funcția

$$\psi = a\psi_s + b\psi_{p_x} = f(r) \left[ a + \sqrt{3(1 - a^2)} \frac{x}{r} \right] \quad (26.13)$$

este maximă pentru  $x = r$  (adică după direcția axei  $x$  și pentru  $a$  care satisface condiția de maxim  $\frac{d\psi}{da} = 0$ . Diferențind expresia  $a + \sqrt{3(1 - a^2)} \frac{x}{r}$  în raport cu  $a$  și egălând-o cu zero, obținem  $a = 1/2$ , de unde

$$\psi = f(r) \left[ \frac{1}{2} + \frac{3}{2} \frac{x}{r} \right], \quad (26.14)$$

Fig. 26.9. — Așezarea legăturilor în cazul hibridizării: a — de tip  $sp^3$ ; b — de tip  $sp^2$ ; c — de tip  $sp$ .

iar valoarea ei maximă posibilă este  $f(r) \left( \frac{1}{2} + \frac{3}{2} \right) = 2 f(r)$ .

\* Într-adevăr, pentru  $\frac{x}{r} = 1$  pentru funcția  $\psi_1$  din (26.7) avem  $\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} f(r) \times (1 + \sqrt{6}) = 1,991 f(r)$ , iar pentru funcția  $\psi_2$  din (26.7)  $\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} f(r) (1 + \sqrt{3}) = 1,930 f(r)$ .

\*\* Pentru aceeași valoare a distanței dintre atomi.

Pînă în prezent am considerat atomul cu electroni exteriori  $s$  și  $p$ . Dacă în afara acestor electroni atomul are și electroni exteriori  $d$ , ceea ce are loc în cazul atomilor mai grei, începînd cu cei din perioada a treia a sistemului de elemente, atunci la formarea legăturilor participă și electronii  $d$ . De observat că în acest caz trebuie ținut seama simultan de orbitalele  $s$ ,  $p$  și  $d$ , și cum numărul orbitalelor  $d$  posibile este egal cu cinci ( $l = 2$ , gradul de degenerescență  $2l + 1 = 5$ ), există un mare număr de posibilități pentru formarea stărilor hibride și se obțin diverse cazuri de așezare reciprocă a legăturilor. În particular, pentru configurația electronilor exteriori  $d^2 sp^3$ , care dă starea de valență de septuplet ( $S = 3, 2S + 1 = 7$ ), această așezare a legăturilor se constată a fi octaedrică. În principiu sint posibile cazurile în care la formarea legăturilor participă și electronii  $f$ . Drept criteriu al faptului care dintre orbite trebuie luate în considerare servește apropierea energiilor de legătură ale electronilor exteriori considerați. Stările electronilor care diferă puțin ca energie în comparație cu energiile legăturilor ce se formează trebuie tratate ca degenerate între ele și în mod corespunzător trebuie găsite stările hibride cu o concentrație maximă posibilă a densității electronice după anumite direcții.

Tabela 26.1

Așezarea legăturilor pentru diverse configurații ale electronilor exteriori

Numărul electronilor	Tipul de hibridizare	Așezarea legăturilor
2	$sp$	liniară
	$dp$	"
	$p^3$	unghiulară
	$ds$	"
3	$d^2$	"
	$sp^2$	triunghi plan
	$dp^2$	" "
	$ds^2$	" "
	$d^3$	piramidă triunghiulară
4	$p^3$	" "
	$d^2p$	" "
	$sp^3$	tetraedrică
	$d^3s$	"
	$d^4$	piramidă tetragonală
6	$d^2p^2$	patrulater plan
	$d^3p$	" "
	$d^2sp^2$	" "
6	$d^2sp^3$	octaedru

Nu vom analiza mai în amănunt formarea legăturilor cu participarea electronilor  $d$  și  $f$  și vom da numai date privind așezarea legăturilor (tabela 26.1) pentru unele configurații ale electronilor exteriori [86], [85].

În paragraful următor vom analiza mai în amănunt, pe baza reprezentărilor valenței orientate, problema formării legăturilor de către atomii te-

travalenți de carbon, care prezintă o mare importanță pentru chimia organică și este esențială pentru spectroscopia moleculelor organice.

În încheierea acestui paragraf trebuie subliniat că, deși în aplicațiile teoriei valenței orientate un rol esențial îl joacă considerarea formării legăturilor de valență cu ajutorul a doi electroni (câte unul de la fiecare atom participant), cu toate acestea premisele teoriei permit aplicarea ei cu același succes și la tratarea legăturii chimice după metoda orbitalilor moleculari. Așa cum am mai menționat (vezi p. 886), criteriul suprapunerii norilor electronici, care caracterizează stabilitatea legăturii, este comun pentru metoda orbitalilor moleculari și pentru metoda perechilor electronice. Pornind de la orbitalii hibridi ai atomilor, putem construi orbitalii moleculari pentru moleculele poliatomice. Din punct de vedere fizic, aceasta este legat de faptul că distribuția densității electronice pentru electronul molecular, care leagă doi atomi, în apropierea celor doi atomi este calitativ aceeași, ca și pentru electronii atomici corespunzători din stările hibride.

Dacă funcțiile de undă ale electronului  $\psi_A$  și  $\psi_B$  sînt găsite pentru vecinătatea atomilor  $A$  și  $B$  între care se formează legătura, atunci, urmînd metoda orbitalilor moleculari, se ia funcția de undă (vezi (24.33))

$$\psi = c(\psi_A \pm \psi_B) \quad (26.15)$$

și pentru doi electroni moleculari echivalenți avem funcția  $c^2 [\psi_A(1) \pm \psi_B(1)] [\psi_A(2) \pm \psi_B(2)]$  (vezi (24.49)). În cazul metodei legăturilor de valență se ia funcția  $c [\psi_A(1) \psi_B(2) \pm \psi_A(2) \psi_B(1)]$  (vezi (24.56)) dintr-o dată pentru perechea electronică. În conformitate cu teoria valenței orientate, drept funcții  $\psi_A$  și  $\psi_B$  trebuie alese funcțiile care dau o suprapunere maximă, în particular pentru atomii de carbon funcțiile hibride de tipul  $sp$ ,  $sp^3$  sau  $sp^2$  (vezi (26.6) — (26.8)), după cum avem de-a face cu formarea unor legături simple, duble sau triple.

Menționăm că funcția de undă moleculară aproximativă (26.15) diferă puțin de funcțiile  $\psi_A$  și  $\psi_B$ , în preajma atomilor  $A$  și  $B$ , iar între atomii  $A$  și  $B$  este cu atât mai mare în valoare absolută (în cazul electronilor de legătură, adică în cazul aceluiași semn al funcțiilor  $\psi_A$  și  $\psi_B$ , semnul + din (26.15)), cu cît în această regiune  $\psi_A$  și  $\psi_B$  sînt mai mari în valoare absolută, adică cu cît acestea se vor suprapune în mai mare măsură.

## § 26.3. FORMAREA LEGĂTURILOR CHIMICE PRIN ATOMII TETRAVENȚI DE CARBON

Distribuția norului electronic, corespunzătoare la trei tipuri fundamentale de hibridizare pentru electronii  $s$  și  $p$ , permite să se explice diversele posibilități de formare a legăturilor prin atomul tetravalent de carbon cu atomii vecini.

Primului tip de hibridizare,  $sp^3$ , îi corespunde o distribuție tetraedrică a legăturilor simple din combinații organice saturate. În cazul cel mai simplu al moleculei de tipul  $CH_4$ , atomul de carbon formează patru legături simple echivalente, corespunzătoare suprapunerii orbitalilor  $sp^3$  ai atomului de carbon cu orbitalii  $1s$  ai atomilor de hidrogen (fig. 26.10 a). Aceste legături au o simetrie axială în raport cu direcțiile  $C-H$  și sînt legături  $\sigma$ . În raport cu distribuția densității electronice, pentru perechile electronice, direcțiile legăturilor servesc aproximativ drept axe  $C_\infty$ ; simetria riguroasă este simetria  $C_2$ . Unghiurile dintre legături sînt riguros egale cu cele tetraedrice.

În mod analog, cele patru legături simple  $\sigma$  echivalente se obțin în cazul moleculelor tetrasubstituite ale metanului de tipul  $CX_4$ , de exemplu în cazul moleculei de tetraclorură de carbon  $CCl_4$ . Pentru compuşii tetrasubstituiți cu halogeni avem o suprapunere între orbitalii  $sp^3$  ai atomului de carbon și orbitalii  $p$  ai atomilor de halogeni (fig. 26.10b), deoarece în cazul atomilor

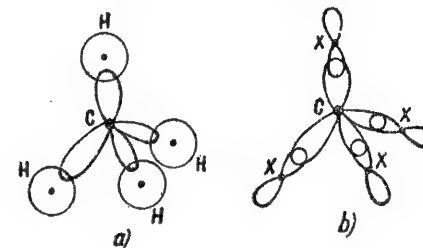


Fig. 26.10. — Formarea legăturilor tetraedrice : a — de tip  $sp^3 - s$ ; b — de tip  $sp^3 - p$ .

de halogeni, cu pătura electronică exterioară  $p^5$ , dintre trei orbite  $p$  două sînt ocupate de perechi de electroni, iar cea de-a treia conține un electron nepereche și participă la formarea legăturilor (starea de valență  $^2P^0$ ).

Dacă atomii care înlocuiesc atomii de hidrogen din metan sînt diferiți (compuşii substituiți de tipul  $CH_3X$ ,  $CH_2X_2$ ,  $CH_2XY$ ,  $CHX_3$ ,  $CHX_2Y$ ,  $CHXYZ$ ,  $CX_3Y$ ,  $CX_2Y_2$ ,  $CX_2YZ$ ,  $CXYZU$ ), cele patru legături simple, deși rămîn legături  $\sigma$ , nu mai sînt echivalente. De regulă însă, așezarea legăturilor nu diferă prea mult de cea tetraedrică, ea deformîndu-se întrucîtva din cauza influenței reciproce dintre legături, iar unghiurile rămîn apropiate de unghiul tetraedric  $109^\circ 28'$ . Aceasta se explică prin aceea că rolul principal îl joacă distribuția densității electronice în raport cu atomul de carbon, cea mai convenabilă din punct de vedere energetic, în cazul unor unghiuri egale dintre cele patru legături.

Cu un atom dat de carbon se poate lega printr-o legătură simplă nu numai un atom anumit, dar și un radical  $R$ . După cum se știe, este posibilă o mare varietate de combinații ale atomului de carbon cu diverși atomi și radicali, legați de el prin patru legături simple. În acest caz, unghiurile sînt aproximativ tetraedrice și, evident, sînt riguros tetraedrice numai în cazul moleculelor de tipul  $CR_4$ , cînd atomul de carbon este legat de patru radicali identici.

Deosebit de importante sînt cazurile de legare a atomului de carbon cu 1, 2, 3 și 4 alți atomi de carbon, adică acele cazuri în care atomul de carbon este primar, secundar, terțiar sau cuaternar. Cele mai simple exemple de molecule de hidrocarburi cu asemenea atomi de carbon le oferă moleculele de etan  $CH_3CH_3$ , propan  $CH_3(CH_2)_2$ , izobutan  $CH(CH_3)_3$  și tetrametilmetan  $C(CH_3)_4$ , a căror structură este arătată în figura 26.11. În toate cazurile avem legături  $\sigma C-C$  și  $C-H$ , iar așezarea posibilă a legăturilor formate de atomii

vecini de carbon este așezarea *trans*, ceea ce duce la o simetrie  $D_{3d}$  pentru etan,  $C_{2v}$  pentru propan,  $C_{3v}$  pentru izobutan și  $T_d$  pentru tetrametilmetan.

În jurul legăturilor  $\sigma$  simple C—C este posibilă rotația internă, care se explică în mod natural prin simetria axială a acestor legături.

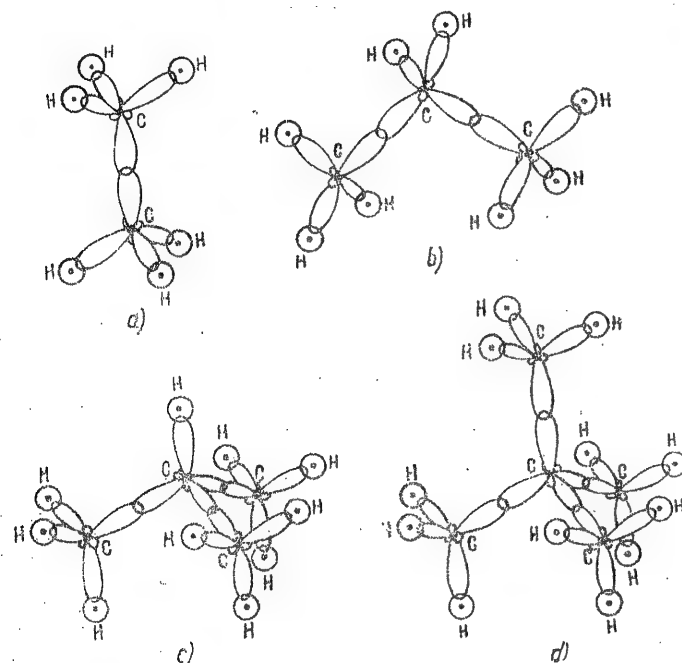


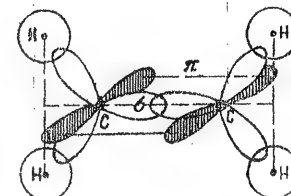
Fig. 26.11. — Legăturile atomului de carbon cu alți atomi de carbon: a — atom de carbon primar în etan; b — atom de carbon secundar în propan; c — atom de carbon terțiar în izobutan; d — atom de carbon cuaternar în tetrametilmetan.

În cazul unei simetrii axiale riguroase, cu o axă de ordin infinit, ar fi posibilă rotația liberă. Abaterile de la o asemenea simetrie duc la o rotație frînată, corespunzătoare unui anumit potențial  $U(\chi) \neq \text{const}$  (vezi p. 602). Existența unei simetrii exacte  $C_\infty$ , ca în cazul moleculei de etan, duce la apariția a trei minime egale ale acestui potențial.

Celui de-al doilea tip de hibridizare,  $sp^2$ , îi corespunde o așezare plană a legăturilor (una dublă și două simple), în combinații organice nesaturate care conțin legături duble. În cazul cel mai simplu de hibridizare de acest tip, oferit de molecula de etilenă  $C_2H_4$  (fig. 26.12), legătura dublă se formează pe calea suprapunerii orbitalilor  $sp^2$ , ai ambilor atomi de carbon,

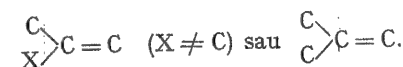
ceea ce dă o legătură  $\sigma$ , cum și prin suprapunerea orbitalilor  $p$  ai aceluiași atomi, fapt care dă o legătură  $\pi$ ; drept rezultat se obține o legătură realizată prin două perechi de electroni. În planul moleculei (planul  $yz$ ), prin atomii de carbon se formează încă câte două legături  $\sigma$ , C—H, ca urmare a suprapunerii orbitalilor  $sp^2$  ai atomilor de carbon cu orbitalile  $1s$  ai atomilor de hidrogen. Unghiurile C—C—H sînt aproximativ egale cu  $120^\circ$ , în conformitate cu hibridizarea de tipul  $sp^2$ .

Dat fiind că legăturile  $\sigma$  C—H diferă de legătura  $\sigma$  dintre atomii de carbon, care participă la formarea legăturii duble (împreună cu legătura  $\pi$ ) și este situată de asemenea în planul moleculei, unghiurile diferă, e drept puțin, de  $120^\circ$ , și anume, în cazul etilenei, unghiul H—C—H este egal cu  $119^\circ 54'$ , iar unghiurile C—C—H sînt egale cu  $120^\circ 3'$  (evident că suma a trei unghiuri este egală cu  $360^\circ$ ).



În cazul înlocuirii atomilor de H din molecula de etilenă prin alți atomi sau prin radicali, se obțin structuri plane pentru ansamblul de legături  $>C=C<$ ; unghiul dintre legăturile formate de atomii C este, ca și înainte, de regulă, apropiat de  $120^\circ$ , fapt determinat de distribuția densității electronice pentru structura plană, distribuția cea mai convenabilă în cazul unor unghiuri egale dintre trei legături.

Ca și pentru legăturile atomului de carbon în cazul hibridizării de tip  $sp^3$ , importante sînt cazurile în care atomul de carbon care formează legătura dublă este legat cu încă unul sau doi atomi de carbon prin legături simple, dînd o structură de tipul



Ca și în cazul combinațiilor saturate, legăturile simple C—C sînt niște legături  $\sigma$  și admit rotație internă, în timp ce pentru legăturile duble, care nu au nici pe departe o simetrie axială (din cauza existenței electronilor  $\pi$ ), rotația internă este imposibilă\*.

Celui de-al treilea tip de hibridizare,  $sp$ , îi corespunde o așezare liniară a legăturilor, formate cu participarea a două orbite  $sp$  orientate în sensuri diferite. Sînt posibile două cazuri. În primul dintre ele, atomul de carbon formează o legătură triplă cu unul dintre atomi și o legătură simplă cu celălalt, în cel de-al doilea caz două legături duble.

Exemplul cel mai simplu pentru primul caz îl oferă molecula de acetalenă  $C_2H_2$  (fig. 26.13 a), în care legătura triplă reprezintă rezultatul suprapunerii orbitalilor  $sp$  ai ambilor atomi de carbon, ceea ce dă legătura  $\sigma$ , și a orbitalilor  $p_x$  și  $p_y$  ai acestor atomi, ceea ce dă două legături  $\pi$  cu plane nodale perpendiculare între ele și care trec prin axa moleculei. După axa

\* În locul acestora avem vibrații neplane obișnuite.

moleculei, atomii de carbon mai formează câte o legătură  $\sigma$  C—H prin suprapunerea orbitalilor  $sp$  și a orbitalilor  $1s$  ai atomilor de hidrogen. Molecula are o structură liniară și se bucură de simetria  $D_{\infty h}$ . Sînt posibile de asemenea și înlocuirile atomilor H prin alți atomi sau radicali. Cu acest prilej, structura liniară  $\text{—C}\equiv\text{C—}$  se păstrează. În cazuri particulare se pot realiza și structuri de tipul  $\text{C—C}\equiv\text{C—X}$  ( $\text{X} \neq \text{C}$ ) și  $\text{C—C}\equiv\text{C—C}$ .

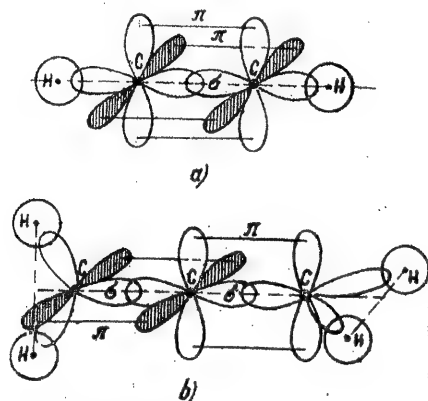


Fig. 26.13. — Formarea legăturii în cazul unei hibridizări de tip  $sp$ : a — în molecula de acetilenă; b — în molecula de alenă.

Cel mai simplu exemplu pentru al doilea caz îl oferă molecula de alenă  $\text{C}_3\text{H}_4$  (fig. 26.13 b), în care atomul central de carbon formează două legături duble de-a lungul unei axe prin suprapunerea orbitalilor  $sp$  ai acestui atom și a orbitalilor  $sp^2$  aparținând altor doi atomi de carbon, fapt care dă legături  $\sigma$ , și prin suprapunerea orbitalilor  $p_x$  și  $p_z$  cu orbitalii  $p_x$  ai unuia și  $p_z$  ai celuilalt dintre atomii extremi de carbon, fapt care dă legături  $\pi$ . Cu acest prilej, planele nodale a două legături  $\pi$   $\text{C}^{(1)}\text{—C}^{(2)}$  și  $\text{C}^{(2)}\text{—C}^{(3)}$  ( $\text{C}^{(1)}$  și  $\text{C}^{(3)}$  sînt atomii extremi,  $\text{C}^{(2)}$  atomul central) sînt perpendiculare între ele. În conformitate cu acest fapt, legăturile C—H, formate pe calea suprapunerii orbitalilor  $sp^2$  ai atomilor  $\text{C}^{(1)}$  și  $\text{C}^{(3)}$  și a orbitalilor  $1s$  ai atomilor de hidrogen, se găsesc în plane perpendiculare între ele, și de aceea molecula de alenă prezintă o simetrie  $D_{2d} = S_4$  (vezi p. 621). În principiu este posibilă înlocuirea atomilor H din alenă cu alți atomi sau radicali.

În afară de formarea prin intermediul atomului de carbon a legăturilor duble și triple cu alți atomi de carbon, în cazul unor hibridizări de tipul  $sp^2$  și  $sp$  este posibilă și formarea de legături duble și triple cu alți atomi, în particular a legăturii duble  $\text{>C=O}$  (legătura carbonilică) și a legăturii triple  $\text{—C}\equiv\text{N}$  (legătura cian). Structura moleculelor celor mai simple care

conțin asemenea legături — molecula de formaldehidă  $\text{H}_2\text{CO}$  și molecula de acid cianhidric  $\text{HCN}$  — este arătată în figura 26.14. Legătura dublă  $\text{C=O}$  se formează pe seama suprapunerii orbitalului  $sp^2$  al atomului de carbon cu orbitalul  $p_y$  al atomului de oxigen, care dau legătura  $\sigma$ , și a orbitalilor  $p_x$  ai ato-

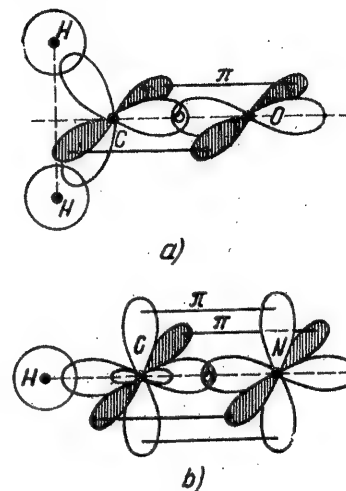


Fig. 26.14. — Formarea legăturilor  $\text{C=O}$  și  $\text{C}\equiv\text{N}$ : a — a legăturii  $\text{C=O}$  în molecula de formaldehidă; b — a legăturii  $\text{C}\equiv\text{N}$  în molecula de acid cianhidric.

milor de carbon și oxigen, care dau o legătură  $\pi$ . Legătura triplă  $\text{C}\equiv\text{N}$  se formează pe seama suprapunerii orbitalului  $sp$  al atomului de carbon și a orbitalului  $p_y$  al atomului de azot, care dau o legătură  $\sigma$ , și a orbitalilor  $p_x$  și  $p_z$  ai atomilor de carbon și azot, care dau două legături  $\pi$  cu plane nodale perpendiculare. Particularitatea legăturilor  $\text{>C=O}$  și  $\text{—C}\equiv\text{N}$ , care le deosebește de legăturile  $\text{>C=C<}$  și  $\text{—C}\equiv\text{C—}$ , constă în aceea că atomii O și N nu sînt legați cu alți atomi în afară de atomul C.

Posibilitatea formării de către atomii de carbon a unor legături cu atomi de carbon vecini duce la formarea lanțurilor de carbon, neramificate și ramificate, deschise și închise (sisteme inelare), care conțin legături simple, duble și triple (vezi § 18.1). În cazul unui număr mare de structuri posibile ale moleculelor organice, trebuie să distingem, din punctul de vedere al reprezentărilor cu privire la natura electronică a legăturii chimice, două cazuri diferite.



Pentru moleculele stabile cele mai simple și pentru numeroase molecule complicate, printre care și pentru moleculele care conțin numai legături simple  $\sigma$ , o aproximație fizică rezonabilă este imaginea legăturilor realizate prin perechi de *electroni localizați*, concentrați pe aceste legături. Stării fundamentale a moleculei stabile îi corespunde o distribuție bine determinată a perechilor electronice după legături. O asemenea stare poate fi descrisă atât după metoda orbitalilor moleculari, cât și după metoda perechilor electronice. În primul caz, considerăm pentru atomii vecini, legați între ei, păturile electronice  $\sigma^2$ ,  $\pi^2$ ,  $\pi^4$ , formate din electroni echivalenți  $\sigma$  și  $\pi$ , iar în al doilea caz perechile electronice, corespunzătoare legăturilor  $\sigma$  sau  $\pi$ . În ambele cazuri, electronii se consideră a fi localizați pe legăturile corespunzătoare.

Se poate da o schemă generală de calcul a stărilor fundamentale pentru asemenea molecule după metoda perechilor electronice, metodă în acord cu schema de valență obișnuită din chimie; tocmai de aceea metoda perechilor electronice poartă denumirea de metoda legăturilor de valență. Este important faptul că în această metodă se ține seama chiar de la început de interacțiunea dintre electroni (vezi p. 883).

În schema generală a calculului aproximativ pentru legătura homeopolară din moleculele poliatomice după metoda perechilor electronice [84]—[88], în afară de interacțiunea dintre electronii ce formează perechea se ține seama și de interacțiunea electronilor din perechi diferite. Pentru energia moleculei în „aproximația perechilor perfecte” se obține o formulă care reprezintă o generalizare a formulei (24.64) pentru starea fundamentală a moleculei de hidrogen (în care se ia  $S = 0$ , adică se neglijează neortogonalitatea funcțiilor de undă ale electronilor din atomi diferiți, vezi (24.41)). Formula generalizată are forma

$$E = \sum_j E_j + \sum_{ij} K_{ij} + \sum_{ij} A_{ij} - \frac{1}{2} \sum'' A_{ij} - \sum''' A_{ij} \quad (26.16)$$

unde  $E_j$  este energia stărilor atomice monoelectronice,  $K_{ij}$  este o integrală coulombiană de tip (24.32), iar  $A_{ij}$  o integrală de schimb de tipul (24.63) pentru stările atomice monoelectronice date  $i$  și  $j$ , descrise de funcțiile  $\psi_i$  și  $\psi_j$ . Sumarea se face după toate stările electronilor de valență ale fiecăruia dintre atomi, de exemplu, în cazul moleculei  $\text{CH}_4$ , după cele patru stări  $sp^3$  ale atomului C ( $i = 1, 2, 3, 4$ ) și după cele patru stări  $s$  ale atomilor H ( $i = 5, 6, 7, 8$ ). Pentru integralele de schimb, suma  $\sum$  se ia după toate perechile de electroni cu spini compensați și care formează legături (pentru  $\text{CH}_4$  este vorba de perechile 1—5, 2—6, 3—7, 4—8), suma  $\sum''$  după perechile de electroni care participă la formarea diverselor legături și, în sfârșit, suma  $\sum'''$  după perechile de electroni cu spini paraleli \*\*. Dat fiind că integralele de spin sînt negative, interacțiunile dintre electronii pereche ( $\sum' A_{ij}$ ), care joacă un rol principal, micșorează energia, iar celelalte interacțiuni ( $\sum'' A_{ij}$  și  $\sum''' A_{ij}$ ) o fac să crească.

Trebuie menționat că calculele după formula (26.16), în ciuda neglijărilor făcute cu ocazia deducerii ei, duc la rezultate satisfăcătoare pentru molecule în care legăturile se realizează prin perechi de electroni localizați.

Pentru o serie de molecule stabile mai complicate, cum și pentru radicali poliatomici, în particular pentru molecule în care, conform schemei de valență din chimie, există legături duble conjugate (legături duble separate prin legături simple), ipoteza localizării electronilor pe diverse legături nu mai este suficientă. Pentru asemenea molecule, în conformitate cu această schemă,

\* „Approximation of perfect pairing”, vezi, de exemplu, [85].

\*\* În cazul în care la atomi mai rămîn electroni exteriori nepereche.

se constată a fi posibile structuri de valență corespunzătoare unor distribuții diferite a perechilor electronice după legături, și starea reală a moleculei nu corespunde unei singure structuri electronice cu electroni localizați pe diverse legături. Corectă din punct de vedere fizic este imaginea *electronilor nelocalizați*, conform căreia diverșii electroni nu participă la formarea unei singure legături, ci a unui ansamblu de legături. Acest lucru contrazice imaginea perechilor electronice, localizate pe anumite legături, însă constituie o generalizare a imaginii orbitalilor moleculari. În afară de orbitalii moleculari, localizați pe diverse legături, este firesc să luăm în considerare și *orbitalii moleculari nelocalizați*, care înglobează un ansamblu de legături.

## § 26.4. ELECTRONII NELOCALIZAȚI ȘI METODELE DE TRATARE A LOR

Un exemplu tipic de moleculă cu electroni nelocalizați îl oferă molecula de benzen, cu structură inelară plană, avînd o simetrie  $D_{6h}$  (vezi cap. 18, p. 609), care pledează în favoarea echivalenței tuturor celor șase legături C—C. Folosind acest exemplu, se pot stabili particularitățile de bază ale cazului orbitalilor moleculari nelocalizați. Menționăm că corectitudinea modelului plan al moleculei de benzen cu șase legături echivalente este confirmată de întregul ansamblu al faptelor experimentale și, în particular, cu toată certitudinea, de cercetările privind spectrele de vibrație ale benzenului (vezi § 23.5, p. 848).

Să analizăm molecula de benzen din punctul de vedere al teoriei valenței orientate, pornind de la ipoteza așezării inelare a atomilor de carbon sub forma unui hexagon regulat. În planul inelului (fig. 26.15 a), pentru fiecare atom tetravalent de carbon se obține o hibridizare de tipul  $sp^2$  și el formează două legături  $\sigma$  cu atomii vecini de carbon prin suprapunerea orbitalilor  $sp^2$  și o legătură  $\pi$  cu atomul de hidrogen pe calea suprapunerii orbitalilor  $sp^2$  și  $1s$ . Pentru fiecare atom de carbon rămîne cîte un orbital  $p_z$  orientat după o axă perpendiculară față de planul moleculei (fig. 26.15 b); acestei orbite îi corespunde un electron  $p$  nepereche, deoarece ceilalți trei electroni exteriori ai atomului de carbon participă la formarea legăturilor  $\sigma$ , pe care le-am considerat ceva mai sus. În total, pentru cei șase atomi de carbon există șase electroni nepereche; pentru aceștia, distribuția densității electronice se caracterizează prin existența unui plan nodal, care coincide cu planul moleculei. Teoria valenței orientate singură nu poate explica în ce fel acești șase electroni participă la formarea legăturii din inelul benzenic, deoarece orbitalile electronici  $p_z$  ai fiecărui atom de carbon se suprapun în același mod cu orbitalii electronici a doi atomi vecini de carbon (fig. 26.15 c, vedere de sus).

Un răspuns mai firesc la problema pusă se poate da pornind de la punctul de vedere care utilizează orbitalii moleculari. Datorită suprapunerii orbitalilor vecini, toate cele șase orbite atomice  $p_z$  formează un sistem unic cu o distribuție inelară a densității electronice: o orbită moleculară nelocali-

zată, care cuprinde întregul inel benzenic. Ca urmare a faptului că planul inelului este un plan nodal, densitatea electronică maximă se obține deasupra și dedesubtul planului și electronul trebuie să se deplaseze relativ ușor de-a lungul inelului, realizând legături chimice „mobile”<sup>\*</sup>; tocmai acest fapt face ca imaginea orbitalilor moleculari nelocalizați să fie corectă din punct de vedere fizic. O dovadă convingătoare a mobilității electronului o constituie diamagnetismul pronunțat al benzenului. Într-un câmp magnetic ex-

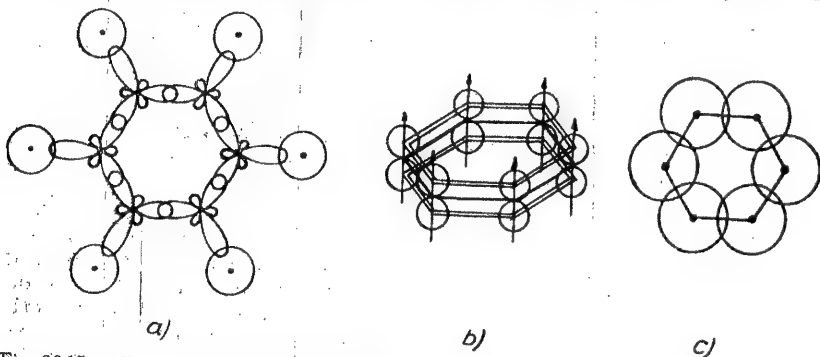


Fig. 26.15. — Formarea legăturilor în molecula de benzen: *a* — formarea legăturilor  $\sigma$ ; *b* — formarea legăturilor  $\pi$  (vedere laterală); *c* — formarea legăturilor  $\pi$  (vedere de sus).

terior perpendicular pe planul inelului, electronii de tipul celor considerați se mișcă după un inel, dând naștere unui curent închis și creînd un moment magnetic suplimentar: momentul diamagnetic, proporțional cu intensitatea câmpului și care condiționează diamagnetismul benzenului.

Din acest punct de vedere, în benzen există șase electroni care ocupă orbitali nelocalizați, iar toți acești electroni aparțin inelului în ansamblu. Aflîndu-se între atomii de carbon, electronii îi leagă și, drept rezultat, se obține o legătură chimică condiționată de șase electroni, cu alte cuvinte fiecărei legături echivalente C—C îi revine cîte un electron, fapt care corespunde la o „jumătate” de legătură. În felul acesta, împreună cu perechea de electroni care formează o legătură  $\sigma$  simplă între atomii vecini de carbon, fiecărei legături C—C din benzen îi revin cîte trei electroni de legătură și, prin urmare, o asemenea legătură poate fi privită ca o legătură trielectronică sau o legătură și jumătate.

În mod analog se tratează electronii  $\pi$  nelocalizați din molecule aromatice mai complicate care conțin o serie de inele benzenice (naftalina, antracenui ș.a.m.d.), cum și din combinații nesaturate cu lanțuri deschise care conțin legături duble conjugate (de exemplu butadiena,  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ ). Orbitalii moleculari nelocalizați cuprind sistemul de inele benzenice sau lanțul deschis cu legături conjugate; ca urmare a mobilității electronilor

se realizează un transfer al influențelor dintr-o parte a moleculei în alta, în particular de-a lungul lanțului polimetinic, în cazul polienelor (fig. 26.16); verigi ale lanțului sînt grupurile  $-(\text{CH}=\text{CH})-$ .

Există două procedee de bază pentru calculul moleculelor organice nesaturate, procedee care se bazează pe metoda orbitalilor moleculari.

Putem porni de la *orbitalii electronici atomici*, analizînd suprapunerea lor și găsind orbitalii moleculari nelocalizați. Metodele de calcul ale mecanicii

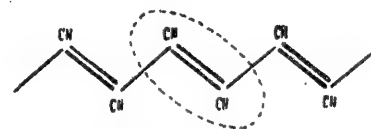


Fig. 26.16. — Catenă cu legături duble și simple alternative în poliene (lanț polimetinic).

cuantice corespunzătoare au fost aplicate la benzen de către Hückel [357], ele căpătînd o fructuoasă dezvoltare în ultimul timp sub forma unor variante diferite (vezi articolul de ansamblu al lui Longuet-Higgins [89]), permițînd obținerea unei serii de rezultate nu numai pentru stările fundamentale, ci și pentru cele excitate ale diverselor molecule organice nesaturate, în particular pentru molecula de benzen.

Ținînd seama de mobilitatea apreciabilă a electronilor  $\pi$  nelocalizați, le putem aplica *modelul metalic* al moleculei, care, deși destul de grosier, este totuși foarte intuitiv. Acest model este analog modelului electronilor liberi din metal, conform căruia mișcarea lor în metal se consideră că are loc într-un câmp cu potențial constant, limitat de granițele metalului, deci într-o groapă de potențial. Pentru electronii nelocalizați din moleculă putem admite aproximativ că aceștia se găsesc într-o groapă de potențial ale cărei dimensiuni coincid cu dimensiunile moleculei; se presupune că electronii se pot deplasa liber de-a lungul lanțului carbonic, însă nu se pot deplasa perpendicular pe lanț, adică, spre deosebire de cazul metalului, putem admite că groapa de potențial este unidimensională. Pentru molecula de benzen avem de-a face cu o deplasare de-a lungul unui inel închis (vezi mai înainte, p. 963), în cazul unui lanț deschis (poliene) avem o deplasare de la o extremitate la cealaltă. Pentru modelul gropii de potențial cu pereți înfiniți înalți, aplicînd un calcul cuantic simplu, se obțin nivelele de energie arătate în figura 26.17 și care corespund la anumiți orbitali moleculari; nivelele se situează cu atît mai aproape unul de celălalt, cu cît dimensiunile gropii sînt mai mari; de aceea, în cazul lanțurilor deschise, o dată cu creșterea lungimii lor are loc o apropiere a nivelelor. În cazul moleculelor de dimensiuni nu prea mari, distanțele dintre nivelele vecine sînt de ordinul cîtorva eV. Starea electronică fundamentală a unei molecule cu electroni nelocalizați corespunde completării nivelelor celor mai profunde. Dat fiind că fiecare nivel se completează cu doi electroni cu spini orientați în sensuri opuse, în cazul unui număr par de electroni  $N$  se completează  $N/2$  nivele, în cazul unui  $N$

\* „Mobile bonds”, după terminologia engleză.

impar  $\frac{N-1}{2}$  nivele și un electron cu spin necompensat se află pe primul nivel liber (vezi fig. 26.5 d). Stările excitate corespund trecerii unuia sau a mai multor electroni pe nivele mai înalte. În ciuda caracterului său schematic, modelul metalic al moleculei cu electroni nelocalizați, oglindind corect particularitățile caracteristice ale acestor electroni, conduce la rezultate satisfăcătoare și permite înțelegerea intuitivă a unei serii de proprietăți ale moleculelor; unele dintre acestea pot fi chiar calculate cu o oarecare aproximație, în particular diamagnetismul și polarizabilitatea.

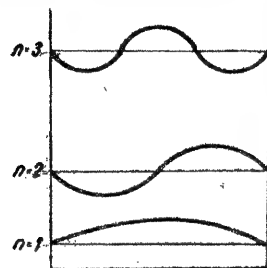


Fig. 26.17. — Groapă de potențial cu pereți infinit înalți.

Este important de semnalat că, în ciuda deosebirii dintre metodele de calcul bazate pe orbitalii electronici atomici și cele bazate pe modelul metalic, rezultatele principale se obțin foarte apropiate, așa cum au arătat Ham și Ruedenberg [356], care au efectuat o comparație detaliată între cele două procedee.

În afară de metoda orbitalilor moleculari, cu diversele sale variante, pentru calculul stărilor moleculelor cu electroni nelocalizați poate fi utilizată și metoda *legăturilor de valență*, completată prin tratarea așa-zisei rezonanțe a structurilor de valență. Acest procedeu de calcul a fost propus de către Pauling [348] [88] și se bazează pe o anumită aproximație cuantică, corespunzătoare schemei de valență din chimie. Interpretarea simplificată și total incorectă a rezonanței structurilor de valență a fost supusă unei ample critici [83 a], [80], fapt care nu zdruncină însă valabilitatea procedurii de calcul respectiv, pe care îl vom analiza utilizând drept exemplu molecula de benzen.

În conformitate cu imaginea perechilor electronice, cei șase electroni nepereche  $p$  pot forma trei legături  $\pi$ , și anume în două moduri, așa cum se arată în figura 26.18 a. În felul acesta se obțin două structuri posibile, în care legăturile duble, dintre care fiecare este formată de o pereche de electroni  $\sigma$  și de o pereche de electroni  $\pi$ , alternează cu legăturile simple, formate numai de o singură pereche de electroni  $\sigma$ . Aceste structuri corespund perfect schemei de valență obișnuite și au fost propuse pentru benzen încă oară de către Kekulé (fig. 26.18 b).

Trebuie menționat că Kekulé a indicat încă în 1865 formula benzenului sub forma unui inel simetric cu șase verigi și numai ulterior, pentru a satisface schema de valență din chimie cu atomul de carbon tetravalent, a propus o structură cu legături duble și simple alternative [81].

Structurile Kekulé corespund simetriei  $D_{3h}$  (axa preferențială este o axă de simetrie de ordinul trei), mai joasă decât simetria reală a benzenului  $D_{6h}$  (cu axa de simetrie preferențială de ordinul șase). Dacă în molecula de benzen ar exista legături duble și simple alternative, ea ar fi mult mai puțin stabilă decât în realitate. Se poate însă ajunge la simetria  $D_{6h}$  cu șase legături echi-

valente C—C dacă ne imaginăm structura benzenului nu printr-o singură structură Kekulé, ci prin două suprapuse. În acest caz, structura reală a moleculei de benzen se tratează ca și când ar conține în egală măsură amindouă structurile Kekulé. În realitate, structurile Kekulé nu există separat, însă o asemenea metodă de tratare este utilă, deoarece permite punerea în

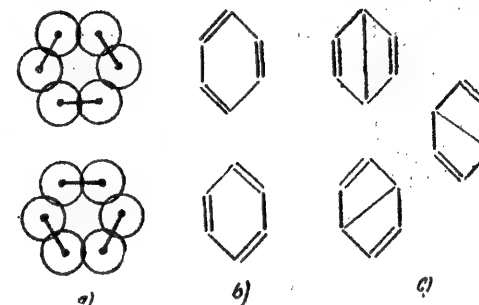


Fig. 26.18. — Tabloul legăturilor duble la benzen: a — suprapunerea orbitelor electronilor  $p$ , aparținând atomilor de carbon; b — structurile lui Kekulé; c — structurile lui Dewar.

acord a structurii reale a moleculei cu schema de valență din chimie, care oglindește corect structura combinațiilor cu perechi electronice localizate. Lipsa localizării electronilor din benzen se obține ca urmare a suprapunerii celor două structuri Kekulé cu legături realizate prin perechi electronice localizate.

Din punct de vedere cuantic, celor două structuri Kekulé cu perechi electronice localizate le corespund două stări electronice cu aceeași energie  $E_0$ , cu alte cuvinte în aproximația corespunzătoare când se tratează trei legături independente  $\pi$  se obține o dublă degenerare. La luarea în considerare a interacțiunii dintre legături, degenerarea se ridică și în locul acestor două stări apar două stări noi cu energiile  $E_1 < E_0$  și  $E_2 > E_0$ . În aceste stări, electronii nu mai sînt localizați. Prima dintre ele este mai stabilă și reprezintă starea fundamentală a benzenului. Făcîndu-se o analogie formală cu rezonanța a două pendule cu aceleași frecvențe de oscilație, se vorbește despre o rezonanță a două structuri cu perechi electronice localizate, denumindu-se energia negativă  $E_1 - E_0$  drept energie de rezonanță. Aceasta este în acord cu terminologia adoptată în mecanica cuantică, conform căreia în cazul coincidenței energiei a două stări se vorbește despre o rezonanță dintre nivelele de energie. Trebuie avut în vedere însă că suprapunerea structurilor de valență nu poate fi tratată ca o rezonanță reală cu ocazia căreia în sistem are loc un schimb de energie între părți \* și nu se poate considera că molecu-

\* Analog cazului unui sistem format din două pendule în rezonanță cu aceeași frecvență a oscilațiilor; vezi § 21.1, p. 726.

lele există într-adevăr în stări corespunzătoare celor două structuri de valență distincte, în cazul benzenului structurile Kekulé. Tocmai această înțelegere greșită a rezonanței structurilor de valență și a energiilor de rezonanță este eronată.

Rezultatele ce se obțin cu ocazia tratării rezonanței structurilor de valență sînt în general concordante (în ciuda deosebirii dintre metodele de calcul) cu rezultatele metodei orbitalilor moleculari; analiza concordanței respective a fost făcută în lucrările lui Longuet-Higgins, Dewar și Ham [354].

Trebuie subliniat că în spectroscopia moleculelor importanța deosebită a metodelor aproximative de tratare a electronilor  $\pi$  nelocalizați este determinată de faptul că acești electroni, relativ slab legați și oferind nivele de energie dese, condiționează absorbția și emisia în domeniile spectrale vizibil și ultraviolet apropiat; în particular, culoarea combinațiilor organice este legată tocmai de prezența electronilor  $\pi$  nelocalizați (vezi § 27.1, p. 985).

Să analizăm acum formularea cuantică a diverselor metode de calcul ale moleculelor cu electroni nelocalizați.

În cazul efectuării calculului după metoda orbitalilor moleculari și pornind de la stările atomice monoelectronice, funcția de undă aproximativă  $\psi$  pentru electronul molecular nelocalizat se construiește ca o combinație liniară a funcțiilor de undă atomice (vezi (24.33); metoda LCAO MO, vezi p. 883):

$$\psi = \sum_i c_i \psi_i^{(i)}, \quad (26.17)$$

unde  $c_i$  sînt niște coeficienți constanți. Cu ajutorul funcțiilor  $\psi$  se rezolvă problema cuantică aproximativă.

În particular, pentru benzen, funcțiile  $\psi$  se aleg sub forma

$$\psi = \sum_{i=1}^6 c_i \psi_{p_z}^{(i)}, \quad (26.18)$$

unde  $\psi_{p_z}^{(i)}$  sînt funcțiile de undă ale atomilor de carbon, care se bucură de o simetrie axială în raport cu axa  $z$ , perpendiculară pe planul inelului benzenic (vezi (26.4) și fig. 26.15 b). Celor șase funcții independente  $\psi_{p_z}^{(i)}$  le corespund șase combinații liniare independente de tipul (26.18), care caracterizează șase stări nelocalizate ale electronilor  $\pi$ . Rezolvarea problemei corespunzătoare, cu luarea în considerare numai a electronilor atomilor de carbon vecini și cu neglijarea integralelor de suprapunere (24.41), dă șase nivele de energie [349]:

$$\left. \begin{array}{llll} E_1 = E_0 + 2C, & E_2 = E_0 + C, & E_3 = E_0 - C, & E_4 = E_0 - 2C \\ (\text{simetria } A_{2u}) & (\text{dublu, cu} & (\text{dublu, cu} & (\text{simetria } B_{2u}) \\ & \text{simetria } E_{1g}) & \text{simetria } E_{2u}) & \end{array} \right\}, \quad (26.19)$$

unde  $E_0$  este energia totală a celor șase electroni  $p$  ai atomilor de carbon, iar  $C$  o integrală de rezonanță de tipul (24.46) pentru electronii atomilor vecini. În conformitate cu (26.19) obținem nivelul cel mai profund  $E_1$  ( $C < 0$ ), completat cu doi electroni, și nivelele mai înalte  $E_2$ ,  $E_3$  și  $E_4$ , completabile cu patru, respectiv patru și doi electroni. Pentru starea fundamentală a benzenului sînt completate nivelele  $E_1$  și  $E_2$  cu șase electroni de legătură  $\pi$ , iar pentru stările excitate unul sau mai mulți electroni sînt electroni de antilegătură ( $\pi^*$ ) și se găsesc pe nivele mai înalte. Nivelului  $E_1$  îi corespunde funcția de undă cu simetria  $A_{2u}$ , pentru

care  $c_1 = c_2 = c_3 = c_4 = c_5 = c_6 = \frac{1}{\sqrt{6}}$ , adică

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}} (\psi_{p_z}^{(1)} + \psi_{p_z}^{(2)} + \psi_{p_z}^{(3)} + \psi_{p_z}^{(4)} + \psi_{p_z}^{(5)} + \psi_{p_z}^{(6)}). \quad (26.20)$$

În conformitate cu (26.20), densitatea electronică dintre atomi este aceeași, ea fiind determinată de suprapunerea funcțiilor  $\psi_{p_z}$  pentru atomii vecini. Nivelului  $E_2$ , dublu degenerat (cu simetria  $E_{1g}$ ), îi corespund două funcții cu  $c_1 = c_4 = 0$ ,

$$c_2 = c_3 = -c_5 = -c_6 = \frac{1}{2} \text{ și } c_1 = -c_4 = \frac{1}{\sqrt{3}}, \quad c_2 = -c_3 = -c_5 = c_6 = \frac{1}{\sqrt{12}},$$

adică

$$\psi'_2 = \frac{1}{2} (\psi_{p_z}^{(2)} + \psi_{p_z}^{(3)} - \psi_{p_z}^{(5)} - \psi_{p_z}^{(6)})$$

și

$$\psi''_2 = \frac{1}{\sqrt{12}} (2\psi_{p_z}^{(1)} + \psi_{p_z}^{(2)} - \psi_{p_z}^{(3)} - 2\psi_{p_z}^{(4)} - \psi_{p_z}^{(5)} + \psi_{p_z}^{(6)}),$$

pentru care densitatea electronică dintre anumiți atomi se anulează.

Au fost propuse diverse variante ale procedeele de calcul după metoda descrisă, atât pur teoretice, cât și semiempirice. Trebuie menționate rezultatele bune obținute pe baza procedurii semiempirice propus de Pariser și Parr [353].

În cazul calculelor efectuate după metoda orbitalilor moleculari, avîndu-se în vedere modelul metalic al moleculei (modelul electronilor liberi, prescurtat modelul FE\*), se rezolvă problema cuantică pentru mișcarea electronului în gropi de potențial de diverse forme, corespunzătoare structurii moleculei.

Cel mai simplu model metalic al moleculei este modelul gropii unidimensionale cu pereți înfinit de înalți. Chiar acest model extrem de simplu dă rezultate aproximativ corecte pentru lanțurile polimetilice, ale căror verigi sînt formate din grupurile  $-(CH=CH)-$ . Pentru o asemenea groapă avem ecuația lui Schrödinger unidimensională

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_0} \frac{d^2\psi}{dx^2} + U\psi = E\psi, \quad (26.21)$$

în care potențialul

$$\left. \begin{array}{l} U = 0, \text{ pentru } 0 < x < L, \\ U = \infty, \text{ pentru } x < 0 \text{ și } x > L \end{array} \right\} \quad (26.22)$$

( $L$  — lățimea cutiei). Soluția acestei ecuații, care în virtutea condițiilor (26.22) se anulează pentru  $x = 0$  și  $x = L$ , este dată de funcțiile de undă

$$\psi = \psi_0 \sin n\pi \frac{x}{L}, \quad (26.23)$$

unde  $n$  este un număr cuantic care ia valorile întregi  $n = 1, 2, 3, \dots$  și determină energia după formula

$$E_n = \frac{\hbar^2 n^2}{8m_0 L^2}. \quad (26.24)$$

Așezarea nivelelor de energie (26.24) este analogă așezării nivelelor de energie de rotație ale unei molecule liniare și este reprezentată în figura 26.17; în aceeași figură sînt arătate funcțiile de undă: pentru nivelele consecutive în groapă încap 1, 2, 3, 4, ... semiunde ( $L = \frac{\lambda}{2}$ ,  $2\frac{\lambda}{2}$ ,  $3\frac{\lambda}{2}$ ,  $4\frac{\lambda}{2}$ , ..., adică  $\lambda = \frac{2L}{n}$ ).

\* De la termenul englezesc *free electrons* „electroni liberi”; prescurtarea mai completă FE MO.

Pentru  $L = 10 \text{ \AA} = 10^{-7} \text{ cm}$  obținem

$$E_n = \frac{(6,56 \cdot 10^{-27})^2}{8 \cdot 0,9 \cdot 10^{-27} \cdot 10^{-14}} n^2 \text{ erg} = 6 \cdot 10^{-13} n^2 \text{ erg} \approx 0,4 n^2 \text{ eV},$$

ceea ce dă nivelele consecutive cu energiile 0,4, 1,6, 3,6, 6,4 eV, ... ( $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ ), adică într-adevăr distanța dintre nivelele profunde (numai pentru acestea este valabil modelul gropii cu pereți infinit înalți) nu depășește cîtiva eV.

În cazul polienelor, la care lanțul este format din  $h$  verigi de lungime  $l$ , avem  $L = hl$  și, în baza formulei (26.24), obținem

$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8m_e l^2}. \quad (26.25)$$

O dată cu creșterea numărului de verigi, distanțele dintre nivele, egale cu

$$\Delta E_{n, n+1} = E_{n+1} - E_n = \frac{h^2}{8m_e l^2} \frac{2n+1}{h^2}, \quad (26.26)$$

se micșorează. Dat fiind că fiecare verigă dă doi electroni  $\pi$  nelocalizați, numărul total al electronilor  $\pi$  este  $N = 2h$  și ei completează cele  $h$  nivele începînd cu nivelul  $n = 1$ , cu o energie

$$E_1 = \frac{h^2}{8m_e l^2}, \text{ și terminînd cu nivelul } n = h, \text{ cu o energie } E_h = \frac{h^2}{8m_e l^2}. \text{ Energia totală a tuturor electronilor este}$$

$$E = 2 \sum_{i=1}^h E_i = \frac{h^2}{4m_e l^2} \sum_{n=1}^h n^2 = \frac{h^2}{4m_e l^2} \frac{h(h+1)(2h+1)}{6}. \quad (26.27)$$

Unei singure verigi din lanț îi revine energia

$$\frac{E}{h} = \frac{h^2}{24m_e l^2} \left( 2 + \frac{3}{h} + \frac{1}{h^2} \right). \quad (26.28)$$

care se micșorează o dată cu creșterea numărului de verigi, cu alte cuvinte legăturile formate de electronii nelocalizați se consolidează: din punct de vedere energetic, pentru electroni este mai avantajoasă mișcarea într-un domeniu mai mare.

Distanța de rezonanță dintre primul nivel necompletat  $E_{h+1}$  și ultimul nivel completat  $E_h$ , în conformitate cu (26.26), este ( $n = h$ )

$$\Delta E_{h, h+1} = E_{h+1} - E_h = \frac{h^2}{8m_e l^2} \frac{2h+1}{h^2}, \quad (26.29)$$

adică descrește o dată cu creșterea numărului verigilor. Ea reprezintă poziția primei bande de absorbție a moleculei.

Schema generală de calcul al moleculelor cu electroni  $\pi$  nelocalizați, bazată pe modelul electronilor liberi cu luarea în considerare a ramificației lanțurilor și a structurilor inelare, a fost dată de către Rudenberg și Scherr [355]. Ei au obținut rezultate satisfăcătoare pentru frecvențele tranzițiilor electronice pentru o serie de molecule cu legături duble conjugate.

Modelul metallic poate fi precizat înlocuind potențialul constant printr-un potențial periodic, introducînd un potențial finit la extremitățile gropii ș.a.m.d.; asemenea îmbunătățiri nu sînt însă prea indicate din cauza caracterului grosier — aproximativ a modelului metallic. Valoarea acestui model constă în aceea că, utilizînd cele mai simple ipoteze, conduce la rezultate calitativ corecte.

Calculul cuantic după metoda legăturilor de valență, cu luarea în considerare a rezonanței structurilor de valență, este bazat pe aproximația de ordin zero în care se iau funcțiile de undă ale stărilor polielectronice, corespunzătoare structurilor de valență și care au energii egale sau apropiate (adică funcțiile de undă ale stărilor riguros sau aproximativ degenerare)  $\psi_{10}, \psi_{20}, \dots, \psi_{r0}$  ( $r$  este gradul de degenerescență). În cazul luării în considerare a interacțiunii, stările electronice ale moleculei sînt descrise de  $r$  funcții de undă

$$\psi_i = \sum_{j=1}^r c_{ij} \psi_{j0}. \quad (26.30)$$

Energiile  $E_1, E_2, \dots, E_r$  ale acestor stări sînt diferite de energia inițială  $E_0$ . Aplicînd teoria perturbărilor, putem găsi funcțiile de undă, (26.30) și energiile  $E_1 \leq E_2 \leq \dots \leq E_r$ ; cu acest prilej, starea cu energia minimă  $E_1$  este fundamentală, iar celelalte stări, excitate. Diferența dintre energiile  $E_i - E_0$  se exprimă prin integralele de schimb, care pot fi calculate aproximativ sau determinate din date experimentale. Energia  $E_1 - E_0$  este energia rezonanței, iar diferențele sau determinate din date experimentale. Energia  $E_1 - E_0$  este energia rezonanței, iar diferențele dintre energiile  $E_2 - E_1, E_3 - E_1, \dots, E_r - E_1$  determină frecvențele tranzițiilor din starea fundamentală în cele excitate.

Calculul pentru benzen bazat pe cele două structuri Kekulé, în cazul luării în considerare numai a interacțiunii electronilor  $p$  aparținînd atomilor vecini, conduce la următoarele valori ale energiilor [349]:

$$E_1 = E_0 + 0,90 A, \quad E_2 = E_0 - 1,50 A, \quad (26.31)$$

unde  $E_0$  este energia pentru structurile Kekulé, iar  $A$  integrala de schimb negativă pentru electronii  $p$  ai atomilor vecini, care depinde de suprapunerea funcțiilor de undă electronice atomice  $\psi_p$ . Funcția de undă pentru starea fundamentală cu energia  $E_1$ , care diferă de  $E_0$  cu mărimea energiei rezonanței  $0,90 A$ , este de forma

$$\psi_I = c(\psi_I + \psi_{II}), \quad (26.32)$$

unde  $\psi_I$  și  $\psi_{II}$  sînt funcții de undă hexaelectronice pentru structurile Kekulé. Această funcție corespunde unei distribuții uniforme a electronilor după șase legături echivalente. Dacă pe lângă cele două structuri Kekulé ținem seama și de structurile Dewar (fig. 26.18 c), atunci, rezolvînd problema pentru cinci structuri, pentru energia de rezonanță se obține valoarea  $1,11 A$ , ceea ce reprezintă o precizare nesemnificativă dacă ținem seama de caracterul aproximativ al metodei.

Trebuie menționat că atunci cînd pentru benzen se iau funcțiile de undă ale stărilor electronice corespunzătoare structurilor Kekulé (sau altor structuri, de exemplu structurilor Dewar), se au în vedere structuri care, deși se caracterizează prin distribuția electronilor cu o simetrie mai joasă decît simetria  $D_{6h}$ , corespund unei așezări a nucleelor sub forma unui hexagon regulat cu simetria  $D_{6h}$ . Dacă structurile Kekulé ar fi existat în realitate (fapt care nu are loc), configurația de echilibru nu ar fi fost un hexagon regulat, din cauza deosebirilor legăturilor C—C și C=C (vezi p. 602).

O dată cu complicarea moleculelor crește și numărul structurilor de valență care trebuie luate în considerare la aplicarea procedurii de calcul respectiv, care devine mai puțin eficace. În general, pentru calculul stărilor excitate ale moleculelor cu electroni  $\pi$  nelocalizați, metoda orbitalilor moleculari este mai eficace și actualmente i se acordă cea mai mare atenție (vezi articolul de ansamblu Longuet-Higgins [89], deja citat, de asemenea și articolele de ansamblu privind metodele cuantice de calcul ale moleculelor din anualele „Annual Review of Physical Chemistry”).

## § 26.5. CONFIGURAȚIILE ELECTRONICE ȘI STĂRILE ELECTRONICE ALE CELOR MAI SIMPLE MOLECULE POLIATOMICE

În capitolul 24 am analizat sistematica stărilor diversilor electroni din molecule biatomice, corespunzătoare imaginii orbitalilor moleculari, am analizat păturile electronice ale moleculei biatomice și stările posibile ale unei asemenea molecule în ansamblu, atît cea fundamentală, cît și cele excitate. Într-un mod analog, însă mai complicat, putem să sistematizăm stările monolectronice pentru cele mai simple molecule poliatomice, să analizăm păturile lor electronice, cum și stările fundamentale și excitate ce se obțin.

\* Așa cum am văzut, structurile Kekulé corespund simetriei  $D_{3h}$ , iar structurile Dewar — simetriei  $D_{3h}$ .



Este important faptul că, utilizând considerente calitative, putem obține concluzii cu privire la stările electronice ale moleculelor, și la tranzițiile dintre aceste stări. Cea mai completă tratare a sistematicii stărilor electronice ale celor mai simple molecule se poate găsi în seria de lucrări a lui Walsh [358], unde se dă metoda de stabilire a corespondenței pentru stările mono-electronice ale moleculelor de forme diferite, liniare cu cele neliniare și plane cu cele neplane; exemplul *diagramelor de corespondență* ce se obțin este prezentat în cele ce urmează.

Stările monoelectronice ale unei molecule poliatomice ce se bucură de simetrie, se clasifică după tipurile de simetrie ca și stările întregii molecule, pentru cele mai importante grupuri punctuale, în conformitate cu tabelele 22.1—22.11. Pentru a deosebi stările monoelectronice de stările moleculei în ansamblu, le vom nota cu caractere minuscule în locul celor majuscule. De exemplu, pentru o moleculă cu simetrie  $C_{2v}$  (tabela 22.1), tipurile posibile de simetrie ale stărilor monoelectronice sînt  $a_1, a_2, b_1, b_2$ , analog cu tipurile de simetrie  $A_1, A_2, B_1, B_2$ , corespunzătoare moleculei în ansamblu.

Considerînd stările moleculare monoelectronice, vom vorbi despre orbitalii corespunzători, de exemplu despre orbitalii  $\sigma, \pi, \dots$  pentru moleculele liniare, despre orbitalii  $a_1, a_2, \dots$  pentru moleculele neliniare cu simetria  $C_{2v}$  ș.a.m.d. Analog cazului moleculelor biatomice, orbitalii moleculari pot fi de *legătură* și de *antilegătură*: ca și înainte (vezi p. 889), pe ultimele le vom nota cu o steluță. Afară de aceasta pot exista orbitali localizați pe atomi anumiți, care nu participă la formarea legăturilor: sînt orbitali de nelegătură; ca un exemplu de asemenea orbitali poate servi orbitalul  $p_z$  al atomului de oxigen, în cazul formării legăturii C—O (fig. 26.14 a), completată cu doi electroni. Vom nota asemenea orbital cu un indice nul, în dreapta sus. În felul acesta,  $a_1, a_1^{(0)}, a_1^*$  reprezintă, respectiv, un orbital de legătură, de nelegătură și de antilegătură în cazul tipului de simetrie  $a_1$ .

Configurația electronică a unei molecule poliatomice se determină prin indicarea numărului electronilor din diverse pături moleculare, corespunzătoare diferiților orbitali moleculari. În cazul în care degenerarea orbitală nu are loc, păturile se completează cu doi electroni; în cazul unei degenerări orbitale duble sau triple cu patru și, respectiv, șase electroni (vezi § 26.1, p. 944). Stările electronice ale moleculei pentru o configurație electronică dată pot fi găsite cu ușurință. Vom analiza cele mai importante cazuri întîlnite.

Pentru moleculele poliatomice liniare, ca și pentru cele biatomice, se obțin pături  $\sigma, \pi, \delta$  în cazul unei simetrii  $C_{\infty v}$  și păturile  $\sigma_g, \sigma_u, \pi_g, \pi_u, \delta_g, \delta_u$  în cazul unei simetrii  $D_{\infty h}$ ; păturile  $\sigma$  se completează cu doi electroni, iar păturile  $\pi$  și  $\delta$  cu patru. Stările electronice ale moleculei în ansamblu se găsesc după procedeul discutat în § 24.5 (p. 872).

În mod analog se obțin stările electronice ale moleculelor neliniare poliatomice. În cazul păturilor completate, situație care are loc, de regulă, pentru stările fundamentale ale moleculelor cu număr par de electroni (vezi mai sus § 26.1, mai ales fig. 26.5, p. 945), starea electronică prezintă o simetrie a configurației de echilibru și nu se modifică ca urmare a aplicării

diverselor operații de simetrie; ea este deci total simetrică\*. Avem stările  $^1A_1$  (pentru grupurile  $C_{\infty v}$  și  $T_d$ ),  $^1A_{1g}$  (pentru grupurile  $D_{2h}$  și  $O_h$ ) ș.a.m.d.; indicele 1 din stînga sus arată, ca de obicei, multiplicitatea; în cazul de față, toate aceste stări sînt stări de singleți.

În cazul unui electron nepereche, în afara păturilor complete (ceea ce are loc (vezi p. 944) pentru stările fundamentale și excitate ale moleculelor cu număr impar de electroni), stările electronice ale moleculei în ansamblu aparțin aceluiași tip de simetrie ca și stările acestui electron; ele sînt stări de dubleți (de exemplu  $a_1^2A_1$  sau  $b_2^2B_2$  pentru o moleculă cu simetria  $C_{2v}$ ). Aceleași stări se obțin în cazul existenței a trei electroni în pătura completabilă cu patru electroni (pentru pătura  $e^4$  a tipului de simetrie dublu degenerat  $E$ , starea  $e^3E$ ) și, în prezența a cinci electroni, în pătura completabilă cu șase electroni (în pătura  $f^6$  cu tipul de simetrie triplu degenerat  $F$ , starea  $f^5F$ ). Aceasta rezultă din caracterul complementar al păturilor  $e^2$  și  $e$  și al păturilor  $f^5$  și  $f^*$ , analog complementarității păturilor atomice ( $p^5$  și  $p$ ,  $d^9$  și  $d$ ,  $f^{13}$  și  $f$ ) și a moleculelor liniare ( $\pi^3$  și  $\pi$ ,  $\delta^3$  și  $\delta$ , ceea ce reprezintă un caz particular al complementarității păturilor  $e^3$  și  $e$ ).

În cazul existenței a doi electroni în două pături incomplete diferite (în afara păturilor complete), ceea ce este tipic pentru stările excitate ale moleculelor cu număr par de electroni, simetria stării electronice a moleculei poate fi găsită după regulile generale ale teoriei grupurilor. Multiplicitatea este, în acest caz, 1 și 3 (spinul total  $S = 0, 1$ ). Dacă unul dintre electroni se găsește în stare total simetrică, simetria stării electronice a moleculei coincide pur și simplu cu simetria stării altui electron. De exemplu, în cazul simetrii  $C_{2v}$  pentru configurația  $a_1 b_2$  se obțin stările  $^1B_2$  și  $^3B_2$ , iar în cazul simetrii  $C_{3v}$  pentru configurația  $a_1 e$ , stările  $^1E$  și  $^3E$ . Dacă ambii electroni se găsesc în stări orbitale parțial simetrice, simetria stării electronice a moleculei se găsește în același mod în care s-a procedat pentru stările de vibrație cu ocazia excitării a două vibrații parțial simetrice (vezi § 25.1). Pentru stările orbitale nedegenerate se aplică tabelele tipurilor de simetrie prezentate în capitolul 22. De exemplu, pentru simetria  $C_{2v}$  (vezi tabela 22.1), în cazul configurației  $a_2 b_2$ , starea își schimbă semnul la aplicarea operației  $C_2$  ( $A_2$  nu schimbă semnul,  $B_2$  schimbă semnul) și nu schimbă semnul la aplicarea operației  $\sigma_v^{(2)}$  ( $A_2$  și  $B_2$  schimbă semnul), prin urmare aparțin tipului de simetrie  $B_1$ ; ținînd seama de compunerea spinilor, obținem stările  $a_2 b_2^1B_1$  și  $a_2 b_2^3B_1$ . Pentru stările orbitale degenerate, se utilizează tabela 23.1 pentru simetriile rezultante. De exemplu, în cazul simetrii  $C_{3v}$  pentru configurația  $ee'$ , adică pentru doi electroni în stări dublu degenerate cu simetria  $E$ , în conformitate cu acest tabel se obțin stările  $A_1, A_2$  și  $E$ , ceea ce dă  $ee'^1A_1$ ,  $ee'^3A_1$ ,  $ee'^1A_2$ ,  $ee'^3A_2$ ,  $ee'^1E$  și  $ee'^3E$  dacă electronii sînt neechivalenți; pentru electroni echivalenți (configurația  $e^2$ ), așa cum se poate arăta în virtutea principiului lui Pauli, sînt posibile numai stările  $e^2^1A_1$ ,  $e^2^3A_2$  și  $e^2^1E$ .

\* Aplicînd aceeași terminologie ca și pentru stările de vibrație.

\*\* A nu se confunda cu notațiile  $f$  și  $F$  pentru electronii atomici.

Simetria stării electronice pentru care diverșii electroni se caracterizează prin funcțiile de undă  $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_k$ , care se transformă în conformitate cu reprezentările nereductibile  $\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_k$ , se determină prin produsul ortogonal  $\Gamma_1 \times \Gamma_2 \times \dots \times \Gamma_k$ , conform căruia se transformă funcțiile de undă totale  $\psi = \psi_1 \psi_2 \dots \psi_k$ . Aplicarea tabelor cu tipurile de simetrie și a tabelului simetriei rezultate se reduce la găsirea produselor drepte  $\Gamma_1 \times \Gamma_2$  pentru perechile de electroni. Pentru găsirea produselor ortogonale a trei sau a mai multor reprezentări nereductibile trebuie utilizate de mai multe ori aceste tabele.

Luarea în considerare a principiului lui Pauli pentru electroni echivalenți se face prin analogie cu cazul atomilor. Condiția de antisimetrie a funcției de undă totale în raport cu permutarea electronilor permite să se determine valorile posibile ale multiplicității. În particular, în exemplul considerat al configurației  $e^2$  cu simetria  $C_{3v}$ , stările  $A_1$  și  $E$  sînt simetrice față de o permutare a coordonatelor spațiale ale electronilor și, prin urmare, sînt antisimetrice în raport cu permutarea coordonatelor de spin, adică sînt stări de singlet ( $S=0$ ), iar starea  $A_2$  este antisimetrică și de triplet (vezi § 10.2). Într-adevăr, stării monoelectronice cu simetria  $E$  îi corespund două funcții de undă  $\psi_+$  și  $\psi_-$ , care, la o rotație  $C_3$ , se înmulțesc respectiv cu  $e^{-i\varphi} = e^{-i\frac{2\pi}{3}}$  și cu  $e^{i\varphi} = e^{i\frac{2\pi}{3}}$  (vezi (22.24) și (22.42)). Pentru doi electroni cu simetria  $E$  obținem patru funcții  $\psi_{++} = \psi_+(1)\psi_+(2)$ ,  $\psi_{+-} = \psi_+(1)\psi_-(2)$ ,  $\psi_{-+} = \psi_-(1)\psi_+(2)$  și  $\psi_{--} = \psi_-(1)\psi_-(2)$ . În cazul aplicării rotației  $C_3$ , funcțiile  $\psi_{++}$  și  $\psi_{--}$  se înmulțesc cu  $e^{-2i\varphi} = e^{-i\frac{4\pi}{3}}$  și  $e^{2i\varphi} = e^{i\frac{4\pi}{3}}$  și  $\psi_{+-}$  și  $\psi_{-+}$  se înmulțesc cu  $e^{-i\varphi} = e^{-i\frac{2\pi}{3}}$  și  $e^{i\varphi} = e^{i\frac{2\pi}{3}}$  și formează reprezentarea bidimensională  $E$  cu caracterul  $\chi(C_3) = e^{-i\frac{2\pi}{3}} + e^{i\frac{2\pi}{3}} = 2 \cos \frac{2\pi}{3}$ ; funcțiile  $\psi_{+-}$  și  $\psi_{-+}$  sînt invariante față de o rotație  $C_3$  și combinațiile lor liniare  $\psi_{+-} - \psi_{-+}$  și  $\psi_{+-} + \psi_{-+}$  se bucură de simetria  $A_1$  și, respectiv,  $A_2$ , deoarece oglindirea  $\sigma_v$  transformă  $\psi_+$  în  $\psi_-$  și invers, adică  $\psi_{+-}$  în  $\psi_{-+}$  și  $\psi_{-+}$  în  $\psi_{+-}$ . În raport cu permutarea coordonatelor spațiale ale electronilor,  $\psi_{++}$ ,  $\psi_{--}$  (starea  $E$ ) și  $\psi_{+-} + \psi_{-+}$  (starea  $A_1$ ) sînt simetrice, iar  $\psi_{+-} - \psi_{-+}$  (starea  $A_2$ ) este antisimetrică și obținem astfel  $1A_1$ ,  $1E$  și  $2A_2$ .

Pentru sistematica stărilor moleculelor celor mai simple, considerarea orbitelor molecule prezintă un avantaj comparativ cu considerarea perechilor electronice, deoarece permite să se studieze cu succes atît proprietățile stărilor fundamentale, cît și ale celor excitate. Cu ocazia excitării unuia dintre electronii care formează perechea de electroni de legătură, se modifică stabilitatea legăturii respective și metoda perechilor electronice devine inaplicabilă, în timp ce, situîndu-ne pe punctul de vedere al metodei orbitalilor moleculari, în locul celor doi electroni echivalenți care completează pătura moleculară respectivă obținem pur și simplu doi electroni neechivalenți care se află în pături diferite.

În afară de acest avantaj esențial, metoda orbitalilor moleculari permite luarea în considerare foarte simplă a excitării electronilor în cazul în care în molecule simetrice există legături echivalente. Excitarea electronică a uneia dintre legăturile echivalente nu poate fi tratată independent, deoarece asemenea legături sînt identice. Pentru a ține seama de identitatea legăturilor și pentru a satisface condițiile de simetrie este suficient să luăm în studiu orbitali moleculari nelocalizați, așa cum s-a făcut în paragraful precedent, pentru stările fundamentale ale moleculelor, care, în conformitate cu schema de valență, au legături duble conjugate. Dacă pentru stările fundamentale ale moleculelor cu legături simple și cu legături duble neconjugate, putem să admitem aproximativ că electronii sînt localizați pe aceste legături și să calculăm energia moleculei bazîndu-ne pe o asemenea imagine (de

exemplu după metoda perechilor electronice), atunci pentru stările excitate o asemenea tratare este inaplicabilă. Pentru o moleculă cu legături simple echivalente, chiar la tratarea nivelelor electronice de energie și a tranzițiilor dintre ele trebuie să considerăm electronii ca nelocalizați și să introducem orbitalii moleculari comuni pentru legăturile echivalente. De exemplu, pentru molecula de apă  $H_2O$ , din orbitalii moleculari corespunzători celor

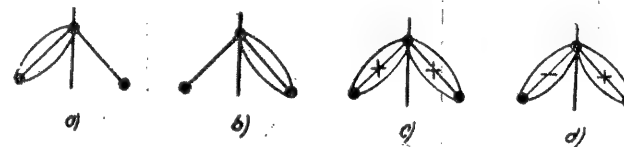


Fig. 26.19. — Orbitale nelocalizate pentru molecula  $H_2O$ : a, b — orbitale localizate inițiale; c, d — orbitale nelocalizate, simetrică și antisimetrică.

două legături O—H în parte trebuie să construim doi orbitali moleculari noi (unul simetric ( $A_1$ ) și altul antisimetric ( $B_2$ )) în raport cu axa moleculei și planul  $\sigma^{(2)} = \sigma^{(v)}$  așa cum se arată schematic în figura 26.19.

Dacă  $\psi_1$  este funcția de undă a electronului molecular localizat pe legătura O—H<sup>(1)</sup>, iar  $\psi_2$  funcția de undă a electronului molecular localizat pe legătura O—H<sup>(2)</sup>, condițiile de simetrie sînt satisfăcute de funcțiile de undă

$$\left. \begin{aligned} \psi_{A_1} &= c(\psi_1 + \psi_2), \\ \psi_{B_2} &= c(\psi_1 - \psi_2), \end{aligned} \right\} \quad (26.33)$$

care se bucură de simetriile  $A_1$  și  $B_2$ ; ele caracterizează stările monoelectronice — „orbitalii” — ale tipurilor de simetrie  $a_1$  și  $b_2$ , în conformitate cu notațiile pe care le-am introdus mai înainte.

Considerarea orbitalilor moleculari nelocalizați, de legătură și de antilegătură, în combinație cu considerațiile calitative cu privire la stabilitatea legăturii electronilor pe acești orbitali, cum și pe orbitalii de antilegătură, permite să se dea o sistematică a nivelelor electronice de energie și să se explice tranzițiile electronice observate pentru cele mai simple molecule poliatomice. În același timp se constată a fi posibilă luarea în considerare a stabilității legăturii electronilor pentru molecule cu forme diferite — liniare și neliniare, plane și neplane — și să se tragă concluzii asupra celor mai avantajoase forme din punct de vedere energetic (și pentru care număr total de electroni) într-o moleculă de un tip dat [358].

Vom analiza clasificarea electronilor moleculari, configurațiile electronice ce se obțin, stările electronice, stabilind în același timp rolul formei moleculei, utilizînd în acest scop exemplul tipic al moleculei  $XH_2$ .

Într-o moleculă de acest tip, atomul central X, care are electroni s și p, se cuplează cu doi atomi de hidrogen. Din categoria unor asemenea molecule face parte molecula  $H_2O$ , radicalii  $CH_2$  și  $NH_2$ . Forme-limită ale moleculei  $XH_2$  sînt forma neliniară dreptunghiulară cu un unghi de 90° între legăturile X—H și forma liniară cu un unghi de 180° între aceste le-

gături. Orbitali atomici și suprapunerea lor care duce la formarea legăturilor în conformitate cu teoria valenței orientate sînt arătate pentru ambele forme în figura 26.20.

În cazul forme neliniare, atomul X are patru orbitali: doi orbitali  $p_1$  și  $p_2$ , care se suprapun peste orbitalii  $1s$  ai atomilor de hidrogen și for-

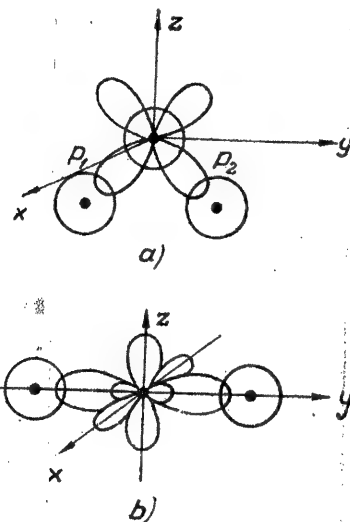


Fig. 26.20. — Formarea legăturilor într-o moleculă de tip  $XH_2$ : a — în cazul unei forme neliniare; b — în cazul unei forme liniare.

mează doi orbitali moleculari de legătură  $\sigma$  (vezi fig. 26.6) și doi orbitali de nelegătură  $s$  și  $p_\pi$ . Ultimii doi au simetria  $A_1$  și, respectiv,  $B_1$  și se notează cu  $a_1^{(0)}$  și  $b_1^{(0)}$  (vezi p. 972). La luarea în considerare a simetriei, doi orbitali moleculari de legătură dau doi orbitali nelocalizați de legătură  $A_1$  și  $B_2$  (vezi fig. 26.19), pe care-i vom nota pur și simplu cu  $a_1$  și  $b_2$ . Energia electronului în starea simetrică  $a_1$  este mai mică decât în cea antisimetrică  $b_2$ . În starea  $a_1^{(0)}$  energia electronului este mai mică decât în starea  $b_1^{(0)}$ ; se poate presupune că această energie este aproximativ aceeași ca și energia în stările  $a_1$  și  $b_2$ \*. Obținem așezarea nivelelor monolectronice de energie arătată în figura 26.21, în stînga pentru unghiul de  $90^\circ$  dintre legăturile X—H. Aceste nivele sînt patru dintre cele mai profunde nivele, deoarece ceilalți

\* Electronul atomic  $ns$  trebuie, evident, să fie legat mai puternic decât electronul  $np$ . Relația dintre energiile electronului de antilegătură  $a_1^{(0)}$  și electronii de legătură  $a_1$  și  $b_2$  este confirmată de rezultatele ce se obțin.

orbitali moleculari sînt fie de antilegătură, fie pur și simplu formate din orbitali atomici puternic excitați care pot da numai nivele foarte înalte.

În cazul forme liniare, atomul X are doi orbitali hibrizi  $sp$  care se suprapun peste orbitalii  $1s$  ai atomilor de hidrogen și formează doi orbitali moleculari de legătură  $\sigma$  și doi orbitali de antilegătură  $p_\pi$  și  $p_\pi$ . Ultimii doi orbitali sînt degenerați între ei și aparțin tipului de simetrie  $\pi_u$  ( $E_{1u}$ , vezi tabela 22.9, p. 794); îi vom nota cu  $\pi_u^{(0)}$ . La luarea în considerare a simetriei ca și în cazul moleculei neliniare, cei doi orbitali moleculari localizați de legătură  $\sigma$  dau doi orbitali nelocalizați de legătură cu simetria  $\Sigma_g^+$  și  $\Sigma_u^+$ , pe care îi vom nota cu  $\sigma_g$  și  $\sigma_u$ . Electronul aflat în starea pară  $\sigma_g$  are o energie mai mică decât în starea impară  $\sigma_u$ ; de observat că energiile electronilor sînt mai mici decât în stările  $a_1$  și  $b_2$ , corespunzătoare moleculei neliniare, deoarece în ultima legăturile se formează cu participarea orbitalilor atomici  $p$ , iar în cazul considerat al moleculei liniare cu participarea orbitalilor hibrizi  $sp$ , ceea ce din punct de vedere energetic este mai avantajos. În starea  $\pi_u^{(0)}$ , energia electronului trebuie să fie aceeași ca și energia electronului  $b_1^{(0)}$  din molecula neliniară; în ambele cazuri avem electroni  $p$  de antilegătură aparținînd atomului central. Ca rezultat se obține o așezare a nivelelor monolectronice de energie arătată în figura 27.21, în dreapta pentru unghiul de  $180^\circ$  dintre legăturile X—H.

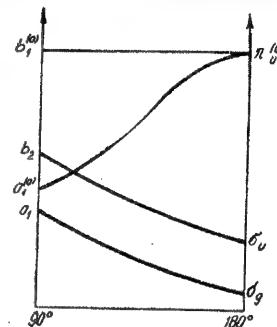


Fig. 26.21. — Așezarea nivelelor de energie ale electronilor moleculari în cazul unei molecule de tip  $XH_2$ .

O dată cu creșterea unghiului dintre legături de la  $90^\circ$  la  $180^\circ$ , orbitalul total simetric de legătură  $a_1$  se transformă într-un orbital total simetric  $\sigma_g$ , orbitalul antisimetric de legătură  $b_2$  în orbitalul antisimetric  $\sigma_u$  (amîndoi acești orbitali sînt antisimetrical față de axa  $C_2$  în planul  $\sigma^{(2)} = \sigma^{(u)}$ , perpendicular față de axa  $y$ ); orbitalii de nelegătură  $a_1^{(0)}$  și  $b_1^{(0)}$  se transformă în orbitali degenerați între ei  $\pi_u$  (atît orbitalii  $a_1^{(0)}$  și  $b_1^{(0)}$ , cît și orbitalii  $\pi_u$  sînt simetrici în raport cu planul  $\sigma^{(2)} = \sigma^{(u)}$ ). Drept rezultat obținem diagrama de corelație din figura 26.21, a cărei trăsătură caracteristică este creșterea energiei electronului  $a_1^{(0)} - \pi_u^{(0)}$ , al cărui orbital se transformă din orbital atomic  $s$  în orbital atomic  $p$ .

Correspondența stărilor moleculelor cu simetria  $C_{2v}$  și  $D_{\infty h}$  se poate stabili cu ușurință utilizînd tabelele 22.1 și 22.9. Caracterele tipurilor de simetrie  $A_1$  și  $B_2$  ale grupului  $C_{2v}$  coincid cu caracterele pentru tipurile de simetrie  $A_{1g}$  ( $\Sigma_g^+$ ) și  $A_{1u}$  ( $\Sigma_u^+$ ) ale grupului  $D_{\infty h}$  ( $\sigma_g^{(u)}$ ,  $\sigma_u^{(u)}$  și  $C_2$  pentru grupul  $C_{2v}$  corespund la  $\sigma_h$ ,  $\sigma_v$  și  $C_2$  pentru grupul  $D_{\infty h}$ , deoarece în cazul considerat axa  $y$  este o axă  $C_\infty$ ), iar sumele caracterelor pentru tipurile nedegenerate de simetrie  $A_1$  și  $B_1$  sînt egale cu caracterele pentru tipul de simetrie dublu degenerat  $E_{1u}$  ( $\Pi_u$ ). Dacă simetria scade de la  $D_{\infty h}$  la  $C_{2v}$ , reprezentarea bidimensională se descompune în două reprezentări monodimensionale, fapt cărui îi corespunde despicarea nivelului  $\pi_u^{(0)}$  în două nivele  $a_1^{(0)}$  și  $b_1^{(0)}$ .

Din diagrama de corespondență se poate trage dintr-o dată concluzia cu privire la forma moleculelor de tipul  $XH_2$  în funcție de numărul electronilor exteriori. În cazul a patru electroni, situație care are loc la  $BeH_2$  și  $HgH_2$  (doi electroni exteriori aparținând atomilor de Be sau Hg și doi electroni aparținând atomilor H), sînt complete păturile  $a_1 - \sigma_u$  și  $b - \sigma_u$  și, cum energia capătă valoarea minimă pentru cazul cînd unghiul  $H-H$  este egal cu  $180^\circ$ , în stare fundamentală aceste molecule trebuie să fie liniare. Starea fundamentală este  $\sigma_u^2 \sigma_u^2 {}^1\Sigma_g^+$ . O dată cu creșterea numărului de electroni, ca urmare a completării păturii  $a_1^{(0)} - \pi_u^{(0)}$ , mai convenabile devin valorile mai mici ale unghiului dintre legături, situație care, în particular, are loc pentru molecula neliniară cu opt electroni  $H_2O$ . Configurația fundamentală a acestei molecule este

$$(a_1)^2 (a_1^{(0)})^2 (b_2)^2 (b_1^{(0)})^2 {}^1A_1, \quad (26.34)$$

și, cum toate nivelele inferioare sînt completate, pentru excitarea electronică a moleculei este necesară o energie apreciabilă.

Tot neliniari trebuie să fie și radicalii: molecula cu șase electroni  $CH_2$  și molecula cu șapte electroni  $NH_2$  cu stările fundamentale

$$CH_2 \quad (a_1)^2 (b_2)^2 (a_1^{(0)})^2 {}^1A_1 \quad (26.35)$$

și

$$NH_2 \quad (a_1)^2 (b_2)^2 (a_1^{(0)})^2 b_1^{(0)} {}^2B_1. \quad (26.36)$$

Spre deosebire de molecula  $H_2O$ , pentru acestea sînt posibile stări excitate situate destul de profund

$$CH_2 \quad (a_1)^2 (b_2^2) (a_1^{(0)})^2 (b_1^{(0)})^2 {}^1B_1 \text{ și } {}^3B_1 \quad (26.37)$$

și

$$NH_2 \left\{ \begin{array}{l} (a_1)^2 (b_2)^2 a_1^{(0)} (b_1^{(0)})^2 {}^2A_1, \\ (a_1)^2 b_2 (a_1^{(0)})^2 (b_1^{(0)})^2 {}^2B_2. \end{array} \right\} \quad (26.38)$$

Am analizat exemplul oferit de molecula triatomică de tip  $XH_2$ . Pentru moleculele triatomice simetrice de tipul  $XY_2$ , altele decît hidrurile, putem construi o diagramă de corespondență analogă diagramei din figura 26.21, însă mai complicată, deoarece în acest caz pentru atomii Y trebuie ținut seama de orbitele s și p, ca și pentru atomul X. O asemenea diagramă, construită cu luarea în considerare a orbitalilor s și p ai atomului X și ai ambilor atomi Y, permite să se explice forma liniară a moleculelor al căror număr de electroni exteriori nu trece de 16, în particular forma liniară a moleculei  $CO_2$ , care are 16 electroni exteriori (electronii 2s și 2p ai atomului C și ai celor doi atomi O). Pentru molecule cu 17–20 de electroni, se obține, în acord cu experiența, o structură neliniară (drept exemplu pot servi moleculele  $SO_2$  și  $O_3$  cu 18 electroni). În cazul unui număr de 22 de electroni trebuie să se obțină din nou o structură liniară.

În cazul moleculelor tetratomice, rezultate satisfăcătoare oferă tratarea moleculelor de tipul  $XH_4$  și  $XY_4$ , în funcție de unghiul dintre legăturile  $X-H$  sau  $X-Y$ , a cărui valoare este de  $90^\circ$  pentru cazul-limită al

moleculei piramidale cu simetria  $C_{3v}$ , cu legături formate de cei trei electroni p și  $120^\circ$  pentru cazul-limită al unei molecule plane cu simetria  $D_{3h}$  cu legăturile formate ca urmare a hibridizării de tip  $sp^2$ .

În mod analog pot fi tratate și moleculele cu o simetrie mai joasă. Este important faptul că cu ajutorul diagramelor de corelare analoge diagramei din figura 26.21 se pot trage o serie de concluzii cu privire la proprietățile nivelelor electronice excitate, în particular sînt posibile cazurile în care o moleculă excitată are o altă simetrie și, prin forma sa, diferă mult de una neexcitată\*.

În cazul moleculelor cu electroni  $\pi$  nelocalizați, aceștia pot fi clasificați după păturile moleculare, pornindu-se de la tratarea electronilor nelocalizați, după metoda orbitalilor moleculari (vezi mai înainte, § 26.4). Se obțin pături moleculare nelocalizate, care se completează cu electroni  $\pi$  de legătură și de antilegătură ( $\pi$  și, respectiv  $\pi^*$ ). În afară de aceste pături, trebuie luate în considerare și alte pături ale moleculei, din care se poate produce excitarea electronilor, în particular păturile completabile cu electroni de nelegătură (fapt care se notează cu litera  $n^{**}$ ). Pentru o configurație electronică dată se pot determina termenii posibili, așa cum s-a descris mai înainte (vezi p. 972).

În cazul moleculei de benzen, în conformitate cu metoda orbitalilor moleculari, pentru electroni  $\pi$  nelocalizați, se obțin nivele energetice mono-electronice consecutive cu simetria  $A_{2u}, E_{1g}, E_{2u}, B_{2g}$ , cărora le corespund păturile  $(a_{2u})^2, (e_{1g})^4, (e_{2u})^4, (b_{2g})^2$ .

Acest rezultat se obține în conformitate cu (26.19) dacă se pornește de la funcțiile de undă atomice  $\psi_p$  (metoda LCAO MO sau se aplică modelul electronilor liberi (metoda FE MO, vezi [355]). În felul acesta, ambele variante ale metodei orbitalilor moleculare conduc la rezultate concordante.

Primele două pături corespund la electroni de legătură ( $\pi$ ), ultimele două la electroni de antilegătură ( $\pi^*$ ). În cazul în care șase electroni nelocalizați ai inelului benzenic completează păturile  $a_{2u}$  și  $e_{1g}$ , se obține starea fundamentală a moleculei  $C_6H_6$ ,  $(a_{2u})^2 (e_{1g})^4 {}^1A_{1g}$ . Cu ocazia excitării unuia dintre electronii  $e_{1g}$  și trecerii lui în pătura următoare  $e_{2u}$  ia naștere configurația  $(a_{2u})^2 (e_{1g})^3 e_{2u}$ . Termenii acestei configurații pot fi găsiți cu ajutorul tabelii 23.2, ținînd seama că  $(e_{1g})^3$  dă aceeași simetrie  $E_{1g}$  ca și un singur electron  $e_{1g}$ . Avem  $E_{1g} \times E_{2u} = B_{1u} + B_{2u} + E_{1u}$  și, cum valorile posibile ale spinului sînt 0 și 1, obținem termenii de singleti  ${}^1B_{1u}, {}^1B_{2u}, {}^1E_{1u}$  (notați deseori cu litera S) și termenii de tripleți  ${}^3B_{1u}, {}^3B_{2u}, {}^3E_{1u}$  (notați în mod corespunzător cu litera T). Așezarea termenilor ce se obțin ca urmare a calculului efectuat după metoda orbitalilor moleculari, pornindu-se de la orbitali atomici, cu luarea în considerare a interacțiunii dintre electroni [350], este arătată în figura 26.22. Termenii de tripleți sînt dispuși mai profund decît cei de singleti; tranzițiile dintre aceste nivele și termenul

\* O analiză amănunțită a configurațiilor electronice ale stărilor electronice rezultate, cum și ale spectrelor electronice pentru o serie de molecule poliatomice simple, se poate găsi în lucrările deja citate ale lui Walsh [358].

\*\* De la termenul englez *non-bonding* „de nelegătură”.

fundamental  $A_{1g}$  trebuie să fie puțin probabile, prin faptul că sînt tranziții de intercombinație.

În mod analog putem trata configurațiile electronice și stările electronice ale altor molecule cu electroni  $\pi$  nelocalizați, cu luarea în considerare a simetriei configurației de echilibru. Pentru benzen și alte molecule aromatice mai complicate, foarte fructuoasă este o tratare simplificată, bazată pe

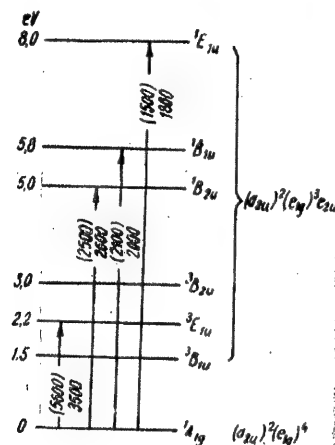


Fig. 26.22. — Schema nivelelor moleculei de benzen. În paranteze sînt date lungimile de undă ale bandelor obținute din calcul, fără paranteze — cele rezultate din date experimentale.

clasificarea stărilor sistemelor inelare după momentul impulsului lor, propusă de Platt [351] și dezvoltată de Moffit [352]. În particular, pentru benzen, stările  $a_{2u}$ ,  $e_{1g}$  și  $e_{2u}$  corespund valorilor momentului mecanic egale cu 0, 1 și, respectiv, 2. Nu vom analiza clasificarea în cauză și vom menționa numai că o asemenea tratare permite construirea, pentru sistemele inelare, a unor orbitali moleculari corespunzătoare diverselor valori ale momentului cinetic.

Funcțiile de undă care se obțin cu ajutorul acestui „model al perimetrului” (*perimeter model*) pot fi puse în legătură cu funcțiile de undă ce se obțin după metoda combinațiilor liniare ale funcțiilor atomice (LCAO).

## Spectrele electronice ale moleculelor poliatomice

### § 27.1. CARACTERISTICA GENERALĂ A TRANZIȚIILOR ELECTRONICE DE VIBRAȚIE ȘI TIPURILE DE SPECTRE ELECTRONICE

Ca și pentru moleculele biatomice, cu ocazia unei tranziții între două stări electronice ale moleculelor poliatomice variază simultan atât energia de vibrație, cât și cea de rotație (vezi începutul cap. 25, p. 898). Numărul diverselor tranziții de vibrație și de rotație posibile pentru o tranziție electronică dată este mult mai mare decât în cazul moleculelor biatomice; el crește considerabil o dată cu creșterea numărului atomilor din moleculă. Deosebit de importantă este în acest caz creșterea numărului nivelelor de vibrație o dată cu creșterea numărului  $3N-6$  al gradelor de libertate de vibrație. În locul unei singure succesiuni de nivele de vibrație din cazul moleculei biatomice, în cazul unei molecule poliatomice ia naștere un întreg ansamblu de asemenea nivele. Acest ansamblu este descris aproximativ de o formulă de tipul (21.124), care duce la un număr de nivele ce crește rapid o dată cu creșterea rezervei totale de energie de vibrație ca urmare a creșterii numărului combinațiilor posibile dintre diversele numere cuantice  $v_1, v_2, v_3, \dots, v_r$ , unde  $r$  este numărul diverselor frecvențe ale vibrațiilor normale.

Chiar pentru o moleculă triatomică, care are trei frecvențe diferite de vibrație, numărul nivelelor puternic excitate devine destul de mare. În figura 27.1 este prezentată situația comparativă pentru așezarea nivelelor de vibrație pentru o moleculă biatomică cu frecvență de vibrație  $\nu$  și pentru o moleculă triatomică cu frecvențele de vibrație  $\nu_1, \nu_2$  și  $\nu_3$ .

Figura 27.1 corespunde la  $\nu=800 \text{ cm}^{-1}$  și  $\nu_1=580 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_2=\nu=800 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_3=1\,340 \text{ cm}^{-1}$ ; pentru simplitate s-a ținut seama numai de prima sumă din formula (21.124), adică s-a admis că vibrațiile sînt armonice. Luarea în considerare a celei de-a doua sume, condiționată de anarmonicitate, ar fi condus la o perturbare a regularității în dispunerea nivelelor și la o anumită îndesare suplimentară la energii mari. Sînt arătate toate nivelele pentru care  $v_1\nu_1 + v_2\nu_2 + v_3\nu_3 < 5\,000 \text{ cm}^{-1}$ .

În cazul moleculelor cu un număr mare de atomi, nivelele de vibrație se așază extrem de des. Cu ocazia unei tranziții electronice se combină două asemenea ansambluri de nivele de vibrație. Evident că este necesar să se țină seama de faptul că nu toate variațiile de energie de vibrație sînt la fel de probabile; multe dintre ele sînt puțin probabile sau pur și simplu nu au



loc, însă și în această situație numărul diverselor tranziții de vibrație  $\Delta E_{\text{vibr}} = E'_{\text{vibr}} - E''_{\text{vibr}}$  pentru o variație dată  $\Delta E_{\text{el}}$  a energiei electronice poate fi destul de mare.

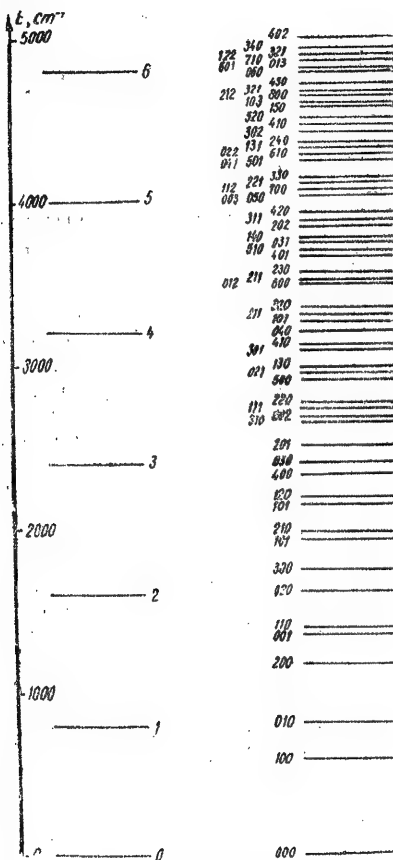


Fig. 27.1. — Îndesirea nivelelor de energie de vibrație în cazul creșterii rezervei totale de energie de vibrație.

Dacă ținem seama de nivelele de energie de rotație, densitatea dispunerii nivelelor crește și mai mult; are loc o pronunțată suprapunere de ansambluri de nivele de rotație, corespunzătoare diverselor nivele de vibrație. Drept rezultat, structura discretă de rotație care se reușește să fie rezolvată în cazul unei dispersii mari se observă numai pentru moleculele

cele mai simple. O asemenea structură pentru moleculele poliatomice liniare este analogă structurii de rotație a moleculelor biatomice, iar în cazul moleculelor neliniare, mai ales a celor de tip giroscop asimetric, este mult mai complicată. Trebuie avut în vedere că pentru moleculele poliatomice sînt posibile diverse interacțiuni dintre vibrații și rotație (vezi, de exemplu, [53], cap. IV), fapt care complică și mai mult structura de rotație, putînd conduce la imposibilitatea analizării separate a structurii de vibrație și a celei de rotație. În cele ce urmează nu vom trata structura de rotație a bandelor electronice de vibrație ale moleculelor poliatomice, cercetată în amănunt numai pentru unele molecule poliatomice dintre cele mai simple, cu trei sau patru atomi.

Ca urmare a creșterii rapide a densității de dispunere a nivelelor de energie de vibrație-rotatie, o dată cu creșterea numărului atomilor din moleculă, spectrul electronic (mai precis spectrul electronic de vibrație-rotatie) al moleculei se complică și, din el, treptat începe să dispară structura de bande corespunzătoare diverselor tranziții electronice de vibrație. În cazul moleculelor simple, această structură amintește structura de bande a moleculelor biatomice. În cazul moleculelor mai complicate, această structură dispare și, pentru o anumită tranziție electronică în cadrul unei bande largi de absorbție sau emisie, se observă o serie de maxime distincte; în cazul unor molecule și mai complicate, asemenea maxime dispar și se obține un contur general al bandelor, cu un singur maxim. Individualitatea moleculei în acest caz dispare în mare măsură sau chiar integral: pentru poziții diferite ale bandei în spectru, pentru molecule diferite, forma bandelor devine aproximativ aceeași. Pentru bandele de absorbție și cele de emisie se observă o simetrie de oglindire (amănunțe vezi mai jos § 27.4, p. 1003).

Spectrele moleculelor poliatomice pot fi clasificate în mod natural în spectre ale moleculelor simple, cu o structură de bande electronice de vibrație, și în spectre ale moleculelor complexe, cu bande continue; un loc intermediar îl ocupă spectrele moleculelor de complexitate medie, pentru care în bande există o serie de maxime. Din punct de vedere fizic, această clasificare corespunde creșterii numărului gradelor de libertate și unei complicări corespunzătoare a mișcării de vibrație, fapt care se manifestă în particular în creșterea gradului de îndesire, descris mai sus, al nivelelor de energie și în trecerea de la ansamblul de nivele discrete la ansamblul de nivele continue. Dat fiind că îndesirea nivelelor de energie are loc pentru o rezervă totală destul de mare a energiei de vibrație a moleculelor, pentru un grad de complexitate dat al moleculei aceasta se manifestă cu atât mai intens cu cît temperatura este mai înaltă. Ca urmare, clasificarea moleculelor din punctul de vedere al complexității spectrelor lor depinde de temperatură; la temperaturi joase, chiar în cazul moleculelor formate dintr-un mare număr de atomi, se pot observa spectre discrete în locul bandelor largi continue ce se obțin la temperaturi mai înalte. Spectre discrete destul de caracteristice se obțin la temperaturi joase pentru moleculele combinațiilor aromatice sub formă de cristale și soluții înghețate. Cercetări ample asupra spectrelor de absorbție și de emisie ale cristalelor moleculare aparținînd hidrocarburilor aromatice au fost efectuate de către Obreimov, Prihotico și

colaboratori [366]; cercetări importante asupra spectrelor de emisie și absorbție ale hidrocarburilor aromatice în soluții înghețate aparțin lui Spolski și colaboratori [365].

La cristalele moleculare de benzen, naftalină, antracen și alte hidrocarburi aromatice, la temperaturi joase, se observă o structură discretă destul de complicată în spectrele de absorbție și luminescență. În același timp, pe lângă liniile slab polarizate legate de vibrațiile intramoleculare, există linii puternic polarizate, care pot fi explicate ținând seama de interacțiunea moleculelor dispuse ordonat în cristal, utilizând în acest scop teoria elaborată de Davidov [367].

În soluțiile înghețate de coronen, piren și alte hidrocarburi aromatice dizolvate în hidrocarburi parafinice normale la temperaturi joase, în spectrele de fluorescență și de fosforescență se observă o structură de linii foarte fină, descoperită de Spolski, care prezintă secvențe caracteristice de linii (*efect Spolski*). Fără îndoială, aceste secvențe aparțin moleculelor de hidrocarburi aromatice și sînt condiționate de vibrațiile lor; în același timp, asupra lor se resimte influența solventului care nu perturbă însă caracterul discret al spectrelor; cu această ocazie, din fiecare secvență se pot obține alte două sau mai multe secvențe.

O expunere mai detaliată a cercetării spectrelor moleculelor din cristale și soluții înghețate depășește cadrul acestei monografii.

Pentru explicarea spectrelor moleculelor simple și complexe trebuie utilizate metode diferite. În primul caz ne putem limita la metodele expuse în capitolele 21—23 și care se referă la vibrații apropiate de cele armonice; aci este necesar să ținem seama de individualitatea vibrațiilor din diverse molecule, fapt care conduce la o structură caracteristică a spectrelor electronice pentru fiecare moleculă dată sau pentru un tip dat de molecule. În cel de al doilea caz este natural să se utilizeze metodele statistice capabile să scoată în evidență regularitățile cărora li se supune molecula, privită ca un sistem cu un mare număr de grade de libertate de vibrație. Vibrațiile unei molecule complexe nu pot fi tratate nici cel puțin aproximativ ca vibrații armonice; interacțiunea dintre vibrațiile normale joacă un rol hotărîtor și duce la o mișcare de vibrație complexă, cu care prilej, în conformitate cu reprezentările intuitive, are loc o continuă redistribuție a energiei între diverse legături. Caracterul statistic al proceselor de vibrație din molecule complicate duce la regularități generale în spectrele unor asemenea molecule. Unele probleme de spectroscopie ale moleculelor complicate vor fi tratate în ultimele paragrafe ale acestui capitol (§ 27.4 și 27.5).

Clasificarea moleculelor în simple, complicate și semicomplicate, făcută pe baza comparării timpului de redistribuire a energiei de vibrație cu timpul de viață al stărilor electronice excitate, a fost propusă de Neporent [375], care a efectuat o serie de importante cercetări experimentale cu privire la fluorescența moleculelor organice complicate în stare de vapori [377]. Cercetări teoretice fundamentale cu privire la spectroscopia moleculelor complicate au fost efectuate de către Stepanov. O serie de rezultate ale acestor cercetări, prezentate extrem de succint în cele ce urmează, sînt expuse în amănunt în monografia lui *Luminescența moleculelor complexe* [106].

Poziția sistemului de bande electronice de vibrație înguste pentru molecule simple și a bandei continue largi pentru molecule complicate este determinată de frecvența tranziției pur electronice. Aceste frecvențe sînt diferite pentru molecule diferite; în cazul unei molecule cu o structură complicată, ele pot fi caracteristice pentru anumite părți ale moleculei, analog frecvențelor caracteristice ale vibrațiilor. În particular, foarte importantă este prezența, la o serie întregă de molecule organice, a unor

tranziții electronice între nivelul fundamental și cel profund excitat, caracteristice pentru anumite grupuri de atomi și care condiționează absorbția selectivă a moleculei în diverse porțiuni ale domeniului vizibil din spectru. O asemenea absorbție conduce la o colorare a combinațiilor în cauză. Grupurile care condiționează *colorarea* unei combinații organice se numesc *cromofori*. De obicei, acest termen se aplică și grupurilor care condiționează absorbția selectivă în infraroșul apropiat (pînă la 10 000 Å) și în domeniul ultraviolet obișnuit al spectrului (pînă la 2 000 Å). În felul acesta, absorbția grupurilor cromofore corespunde tranzițiilor electronice de pe nivelul electronic fundamental pe altele mai înalte, pentru a căror excitare este necesară o energie cuprinsă aproximativ între 1 și 6 eV. Asemenea nivele se obțin în cazul existenței unor electroni  $\pi$  ușor excitabili; grupurile cromofore sînt cele care conțin legături duble și triple. Cel mai simplu exemplu de grup cromofor îl oferă gruparea etilenică  $>C=C<$ , avînd un maxim de absorbție în preajma lui 2 000 Å, și gruparea carbonilică  $>C=O$ , cu un maxim de absorbție situat aproximativ la 2 700 Å. O importanță deosebită prezintă colorarea moleculelor cu electroni  $\pi$  nelocalizați, corespunzători existenței (în conformitate cu schema de valență din chimie) a unor legături duble conjugate. Pentru sistemele electronice  $\pi$  conjugate se poate produce (datorită apropierii dintre nivelul fundamental și cel excitat) o colorare în domeniul vizibil al spectrului. O dată cu creșterea dimensiunilor sistemului conjugat (de exemplu a lungimii lanțului din moleculele polienelor) are loc o apropiere a nivelelor și o deplasare a absorbției înspre domeniul lungimilor de undă mari\*. În general, asupra poziției bandelor de absorbție ale cromoforilor exercită influență structura moleculei și în particular lipsa din ea a grupurilor care să interacționeze cu grupurile cromofore. Grupurile care în urma interacțiunii cu cromoforii duc la o intensificare a absorbției și la o deplasare a acesteia înspre domeniul lungimilor de undă mari (intensificarea colorării) poartă denumirea de grupuri *auxochrome*\*\*.

Diversele tranziții electronice din molecule poliatomice au o probabilitate diferită. În cazul existenței simetriei au loc reguli de selecție. În cazul tranzițiilor de dipol (tranziții *permise*, vezi p. 132 și 586) între nivelul total simetric (în particular nivelul total simetric fundamental) și nivelele cu simetrie diferită, regulile de selecție sînt aceleași ca și pentru frecvențele fundamentale de vibrație, date în tabelele 22.1—22.11. *Sînt permise acele tranziții pentru care simetria componentei considerate a momentului de dipol coincide cu simetria nivelului energetic electronic excitat* (vezi p. 809). Pentru tranzițiile dintre două nivele parțial simetrice, sînt permise tranzițiile pentru care simetria componentei considerate a momentului de dipol coincide cu simetria rezultantă a nivelelor electronice ce se combină; simetria rezultantă pentru stările degenerate se determină în acest caz în conformitate cu tabela 23.1. Pentru tranzițiile magnetice de dipol și cele de cvadripol,

\* Vezi formula aproximativă (26.29) (p. 970), aplicabilă pentru tranziția de pe nivelul fundamental pe primul excitat.

\*\* În lucrarea de față nu avem posibilitatea să ne oprim mai în amănunt asupra teoriei colorării, căreia îi sînt consacrate numeroase cercetări. Trimiteri la aceste cercetări se pot găsi în monografiile lui Terenin [99] și Förster [98].

regulile de selecție sînt analoge, numai că în locul componentelor  $P_\lambda$  ale momentului de dipol trebuie luate componentele  $\mu_\lambda$  ale momentului magnetic și componentele  $Q_{\lambda\mu}$  ale momentului de cvadripol (care se bucură de aceleași proprietăți ca și componentele  $\alpha_{\lambda\mu}$  ale tensorului de polarizabilitate).

Lucrul acesta se demonstrează în același mod ca pentru tranzițiile de vibrație (vezi p. 813 și urm.), cu singura deosebire că nu este necesar să se treacă de la proprietățile de simetrie ale coordonatelor de vibrație la proprietățile de simetrie ale funcțiilor de undă, deoarece se consideră de la început proprietățile de simetrie ale funcțiilor  $\psi_{n''}$  și  $\psi_{n'}$  pentru stările electronice corespunzătoare. Pentru starea total simetrică,  $\psi_{n''}$  este invariant și componentele momentului de dipol  $P_\lambda$  trebuie să se transforme în același mod ca funcțiile  $\psi_{n''}$  pentru starea excitată, adică în conformitate cu aceeași reprezentare nereductibilă ( $\Gamma_{n''} = \Gamma_0$ ,  $\Gamma_{n''} \times \Gamma_p = \Gamma_0 \times \Gamma_p = \Gamma_p$  și numai pentru  $\Gamma_{n''} = \Gamma_p$  produsul  $\Gamma_p \times \Gamma_{n'}$  conține  $\Gamma_0$ ). Pentru tranzițiile dintre stările electronice care aparțin tipurilor de simetrie parțial simetrice, produsul ortogonal  $\Gamma_{n''} \times \Gamma_{n'}$  al reprezentărilor  $\Gamma_{n''}$  și  $\Gamma_{n'}$  pentru stările ce se combină trebuie să conțină reprezentarea  $\Gamma_p$ , conform căreia se transformă componentele momentului de dipol. Pentru tranzițiile magnetice de dipol și cele de cvadripol,  $\Gamma_p$  trebuie înlocuit prin  $\Gamma_\mu$  sau  $\Gamma_\theta$ , adică în locul transformării componentelor vectorului polar trebuie considerate transformările componentelor vectorului axial (pseudovectorului) și a tensorului simetric respectiv.

Drept exemplu de aplicare a regulilor de selecție formulate poate servi molecula  $XY_2$  cu simetria  $C_{2v}$ . În conformitate cu tabela 22.1 (vezi p. 777), starea fundamentală avînd tipul de simetrie  $A_1$  se poate combina cu stările excitate avînd tipurile de simetrie  $A_1$ ,  $B_1$  și  $B_2$ , iar tranziția  $A_2 - A_1$  este interzisă. Stările  $B_1$  și  $B_2$  nu se pot combina, deoarece în cazul lor simetria rezultantă va fi  $A_2$  (în cazul operației  $C_2(-1) \cdot (-1) = 1$  și în cazul operației  $\sigma^{(2)}1 \cdot (-1) = -1$ , ceea ce dă  $A_2$ ), în timp ce componentele  $P_x$ ,  $P_y$  și  $P_z$  ale momentelor de dipol se bucură de simetria  $A_1$ ,  $B_1$  și  $B_2$ . De aici rezultă că pentru radicalul  $NH_2$  (vezi (26.36) și (26.38)) tranziția  ${}^2B_2 - {}^2B_1$  este interzisă și este permisă numai tranziția  ${}^2A_1 - {}^2B_1$ .

În afara de regulile de selecție determinate de apartenența nivelelor electronice la anumite tipuri de simetrie posibile pentru grupul punctual considerat, un rol important îl joacă regula de selecție aproximativă  $\Delta S = 0$ , care interzice tranzițiile dintre nivele cu multiplicități diferite, adică tranzițiile de intercombinație. În particular sînt interzise tranzițiile pentru molecule cu număr par de electroni între starea fundamentală de singleti și starea excitată de tripleți. De aceea cea mai joasă dintre aceste stări este metastabilă; existența unei asemenea stări metastabile de tripleți permite să se explice un mare număr de fapte referitoare la moleculele organice complicate.

În 1943 Terenin a formulat pentru întâia oară ipoteza cum că stările metastabile ale moleculelor excitate de coloranți sînt stări de tripleți [368]; în 1945, la aceeași concluzie a ajuns independent de primul și Lewis [369]. Terenin a reușit să explice în mod convingător o serie de proprietăți optice ale coloranților pe baza imaginii stărilor metastabile de tripleți (stări biradiiale \*). Rezultatele cercetărilor lui Terenin sînt expuse în monografia lui *Fotochimie coloranților* [99].

În studiul spectrelor electronice ale moleculelor poliatomice, un rol esențial îl joacă procesele de disociere ale moleculelor. Aici este de asemenea

\* Denumite astfel ca urmare a valorii  $S = 1$  a spinului, de două ori mai mare decît pentru stările radicalilor cu spinul  $S = \frac{1}{2}$  (doi electroni nepereche în locul unuia).

posibilă disocierea moleculei cu ocazia absorbției unui foton a cărui energie este suficientă și depășește suma dintre energia de excitare electronică și energia de disociere a stării electronice excitate corespunzătoare (vezi (25.41)). Cu acest prilej apare o absorbție continuă, analogă continuurilor din spectrele moleculelor biatomice, adiacente limitelor de disociere. Absorbția continuă de acest tip trebuie deosebită de absorbția continuă, legată de succesiunea continuă a nivelelor de rotație-vibrație din cazul stărilor electronice stabile ale moleculelor complexe (vezi mai sus). Totuși, nu totdeauna se reușește să se deosebească experimental cele două tipuri diferite de absorbție continuă.

În cazul moleculelor poliatomice, ca și în cazul celor biatomice, în afara disocierii este posibilă și *predisocierea* (vezi [361]). Observarea predisocierii este îngreuiată de complexitatea structurii spectrelor electronice ale moleculelor poliatomice, iar în cazul spectrelor continue de absorbție și emisie acest efect nu poate fi observat experimental. Totuși, o dată cu creșterea numărului gradelor de libertate de vibrație din molecule, rolul disocierii trebuie să crească, deoarece crește numărul modurilor în care aceasta poate fi realizată. Procesele de predisociere pot fi esențiale (în afară de procesele de disociere directă ce însoțesc absorbția fotonului) în cazul proceselor fotochimice a căror primă etapă este fotodisocierea.

Aici am analizat pe scurt unele probleme generale referitoare la spectrele electronice ale moleculelor poliatomice. Trebuie subliniat că expunerea în acest paragraf și în următoarele a acestei probleme de mare actualitate și în continuă dezvoltare este foarte sumară și schematică. O tratare mai amănunțită a cercetărilor teoretice și experimentale privitoare la spectrele electronice ale moleculelor poliatomice ar necesita redactarea unei monografii aparte.

## § 27.2. PRINCIPIUL LUI FRANK ȘI CONDON PENTRU MOLECULELE POLIATOMICE

În cazul moleculelor poliatomice este valabil și joacă un rol important principiul lui Franck și Condon descris de noi în § 25.2. (p. 901) pentru cazul moleculelor diatomice, pentru care a fost dată prima lui formulare. Principiul lui Franck și Condon permite să se înțeleagă o serie de particularități din spectrele moleculelor poliatomice atît simple, cît și complicate\*.

În conformitate cu acest principiu, pentru moleculele poliatomice cele mai probabile sînt tranzițiile electronice de vibrație corespunzătoare configurației momentane neschimbate a nucleelor în ipoteza vitezei acestora egale cu 0. Aplicabilitatea principiului lui Franck și Condon la moleculele poliatomice este o consecință a faptului că în cazul acestora, ca și în cazul

\* Generalizarea principiului lui Franck și Condon pentru moleculele poliatomice și analiza amănunțită a cazurilor posibile au fost efectuate în 1933 de către Herzberg și Teller [359] (vezi și [96]); considerații suplimentare au fost formulate de către Dușinski [359 a].

moleculelor biatomice, tranziția electronică se produce foarte rapid și poziția relativă, ca și viteza nucleelor, în intervalul de timp cât durează tranziția nu reușesc să se schimbe. Cele mai probabile sînt cu acest prilej tranzițiile ce se fac la viteze mici ale nucleelor, corespunzătoare pozițiilor lor apropiate de punctele de întoarcere ale mișcării clasice; molecula în vibrație rămîne în aceste poziții timpul cel mai îndelungat (vezi § 20.2, p. 686).

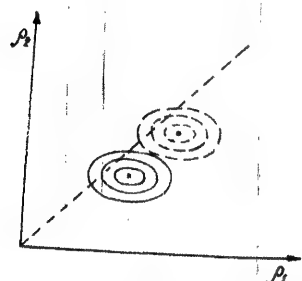


Fig. 27.2. — Suprafețele potențiale pentru vibrațiile de valență ale unei molecule triatomice liniare de tip XYZ.

27.2, în care se arată liniile de egală înălțime. Pentru una dintre suprafețe, corespunzătoare stării electronice inferioare cu un minim la  $p'_1 = p'_{10}$ ,  $p'_2 = p'_{20}$ , sînt duse linii pline, iar pentru cealaltă suprafață, corespunzătoare stării electronice superioare, cu un minim la  $p'_1 = p'_{10}$ ,  $p'_2 = p'_{20}$  linii punctate. Avem două gropi de potențial. Diferența

$$U'(p'_{10}, p'_{20}) - U''(p'_{10}, p'_{20}) = \epsilon_{e1}(p'_{10}, p'_{20}) - \epsilon_{e1}(p'_{10}, p'_{20}) = E'_{e1} - E''_{e1} = \Delta E_{e1} \quad (27.1)$$

determină frecvența tranziției pur electronice. Din punct de vedere clasic, pentru o anumită energie de vibrație avem o mișcare într-un domeniu limitat de linia de egală înălțime, corespunzătoare valorii acestei energii. Cele mai probabile sînt tranzițiile corespunzătoare liniilor verticale care unesc punctele suprafețelor potențiale considerate, dispuse unul sub celălalt analog modului în care se procedează pentru două curbe potențiale, situate una sub alta, în cazul moleculelor biatomice (vezi fig. 25.3, p. 902).

Pentru o moleculă cu  $r$  grade de libertate de vibrație, din punct de vedere geometric energia potențială reprezintă o suprafață  $r$ -dimensională în spațiul cu  $r + 1$  dimensiuni (vezi § 17.3, p. 569), de aceea pentru  $r \gg 3$  nu mai este posibilă o reprezentare intuitivă. Din fericire, rezultatele noi cele mai importante ale aplicării principiului lui Franck și Condon la molecule poliatomice, diferite de rezultatele aplicării lui la cele biatomice, pot fi ilustrate cu ajutorul unei diagrame bidimensionale de tipul celei din figura 27.2, iar în cazul considerării dependenței energiei potențiale de una dintre coordonatele normale  $\xi_i$  putem utiliza diagramele  $U = U(\xi_i)$  analoge diagramelor  $U = U(q) = U(\rho - \rho_e)$  din cazul moleculelor biatomice.

Să analizăm acum care anume sînt rezultatele noi care decurg pentru moleculele poliatomice din principiul lui Franck și Condon. Aceste rezultate sînt legate de clasificarea vibrațiilor moleculei în total simetrice și parțial simetrice. Păstrarea cu ocazia tranziției a configurației momentane a nucleelor înseamnă în același timp și *păstrarea simetriei ei*. Deosebit de important este cazul în care în timpul tranziției configurația inițială este total simetrică, adică se bucură de simetria configurației normale. Aceasta are loc cu ocazia tranzițiilor din starea de vibrație de zero, în particular cu ocazia absorbției în starea electronică — de vibrație fundamentală, în care se găsește marea majoritate sau chiar covârșitoarea majoritate a moleculelor, aflate la temperaturi nu prea înalte. Configurația inițială este total simetrică și în cazul cînd în starea inițială sînt excitate numai vibrațiile total simetrice. În cazul unei configurații inițiale total simetrice, și configurația finală este total simetrică și de aceea cu ocazia tranziției în conformitate cu principiul lui Franck și Condon se excită vibrațiile total simetrice. Cele mai probabile sînt în acest caz, tranzițiile care față de vibrațiile total simetrice corespund invarianței distanțelor dintre nuclee. Dacă este posibilă numai o singură vibrație total simetrică, cum ar fi de exemplu, pentru molecula  $\text{CO}_2$  (cu simetria  $D_{\infty h}$ ) sau pentru molecula  $\text{CH}_4$  (cu simetria  $T_d$ ), energia potențială este o funcție de  $\rho_0 + c\xi_A$ , unde  $\rho_0$  este distanța de echilibru pentru  $\text{C}=\text{O}$  sau  $\text{C}-\text{H}$ , iar  $\xi_A$  este coordonata total simetrică ( $c$  este un coeficient de proporționalitate). Într-adevăr, energia potențială este o funcție a distanțelor echivalente  $\rho_i = \rho_0 + q_i$ , unde  $q_i$  este variația legăturilor echivalente  $\text{C}=\text{O}$  sau  $\text{C}-\text{H}$  ( $i = 1, 2$  și, respectiv,  $i = 1, 2, 3, 4$ ). Prin urmare, pentru vibrația total simetrică  $q_1 = q_2 = \dots = q_k = q_A = c\xi_A$  și, prin urmare,  $\rho_i = \rho_0 + c\xi_A$ .

Pentru stările electronice total simetrice, funcțiile  $U(\rho) = U'(\rho'_0 + c\xi_A')$  și  $U(\rho) = U''(\rho''_0 + c\xi_A'')$  se reprezintă prin niște curbe analoge curbelor de energie potențială din cazul moleculelor biatomice, cu minime în general deplasate unul față de celălalt ( $\rho'_0 \neq \rho''_0$ ) (vezi fig. 25.5, p. 903). Cele mai probabile tranziții corespund valorii neschimbate a lui  $\rho$ , adică liniilor verticale care unesc două curbe. În felul acesta există o analogie perfectă între vibrațiile total simetrice ale moleculelor poliatomice și vibrațiile moleculelor biatomice.

În cazul existenței a  $k$  vibrații total simetrice, trebuie considerate tranzițiile ce au loc pentru valori neschimbate ale celor  $k$  variabile care determină valorile posibile ale lui  $U$  și care depind de  $k$  coordonate normale de tip total simetric, de exemplu pentru molecula  $\text{H}_2\text{O}$  ( $k = 2$ ) tranzițiile care corespund la valori neschimbate ale lungimii  $\rho$  a legăturilor  $\text{OH}$  ( $\rho_1 = \rho_2 = \rho$ ) și a unghiului  $\varphi$  dintre aceste legături. În acest caz particular,  $\rho = \rho_0 + cq_s = \rho_0 + c_1\xi_1 + c_2\xi_2$  și  $\varphi = \varphi_0 + \alpha_s = \varphi_0 + d_1\xi_1 + d_2\xi_2$ , unde  $\xi_1$  și  $\xi_2$  sînt coordonate total simetrice normale (vezi 23.13)). Minimale ambelor suprafețe potențiale sînt deplasate unul față de celălalt în general de-a lungul tuturor celor  $k$  axe și analogia cu cazul moleculelor biatomice se păstrează deși tratarea tranzițiilor posibile se complică din cauza creșterii numărului variabilelor.

În afară de tranzițiile dintre stările electronice în care (într-una sau în ambele) sînt excitate vibrațiile total simetrice, sînt posibile de asemenea și tranziții dintre stări în care sînt excitate vibrații parțial simetrice.

În cazul vibrațiilor parțial simetrice, în momentul trecerii atomilor prin pozițiile de echilibru, configurația este total simetrică și suprafețele potențiale pentru stările electronice ce se combină se deosebesc numai în raport cu cele pentru vibrațiile total simetrice. În raport cu vibrațiile parțial simetrice, suprafețele potențiale ale acestor stări au minime dispuse unul sub celălalt, analog situației ce are loc în cazul moleculelor biatomice când  $\rho'_0 = \rho''_0$  (vezi fig. 25.4, p. 902). În cazul aceleiași forme sau a uneia apropiate a suprafețelor potențiale în vecinătatea minimului, tranzițiile cele mai probabile sînt cele de tipul 0—0, 1—1, 2—2, ... pentru care numerele cuantice de vibrație  $v$  ale vibrațiilor antisimetrice sînt aceleași; pe măsura creșterii lui  $|\Delta v| = |v' - v''|$  probabilitatea tranzițiilor descrește. Dacă un asemenea caz nu este tipic pentru molecule biatomice (vezi p. 902), în cazul moleculelor poliatomice, în care există vibrații parțial simetrice (în această situație fiind toate moleculele care se bucură de simetrie, adică moleculele care nu aparțin grupului punctual  $C_1$ ), el este fundamental, alături de cazul minimelor deplasate ale energiei potențiale. Primul caz (lipsa deplasării minimelor) are loc pentru vibrațiile parțial simetrice, cel de-al doilea caz (deplasarea minimelor) pentru vibrațiile total simetrice.

Vom analiza cele expuse mai sus utilizînd exemplul vibrațiilor de valență ale moleculei triatomice liniare simetrice  $XY_2$ . Spre deosebire de cazul în care atomul central X este legat cu atomi diferiți X și Z și energia potențială depinde în mod asimetric de  $\rho_1$  și  $\rho_2$  (adică de distanțele X—Y<sup>(1)</sup> și X—Z), aici dependența energiei potențiale de ambele distanțe X—Y<sup>(1)</sup> și X—Y<sup>(2)</sup>, pe care le vom nota tot cu  $\rho_1$  și  $\rho_2$ , va fi aceeași. În locul graficului din figura 27.2 obținem graficul reprezentat în figura 27.3. Acest grafic este simetric în raport cu dreapta  $\rho_1 = \rho_2$ , iar distanțele de echilibru  $\rho_{10}$  și  $\rho_{20}$  sînt egale între ele (fapt în care și constă simetria configurației de echilibru a moleculei  $XY_2$ ); în general, ele diferă însă pentru stări electronice diferite ( $\rho'_0 \neq \rho''_0$ , unde  $\rho'_0 = \rho'_{10} = \rho'_{20}$  și  $\rho''_0 = \rho''_{10} = \rho''_{20}$ ). În virtutea egalităților  $\rho_1 = \rho_{10} + q_1$  și  $\rho_2 = \rho_{20} + q_2$ , dreapta  $\rho_1 = \rho_2$  corespunde vibrațiilor simetrice  $q_1 = q_2$ , iar dreapta perpendiculară pe prima corespunde la  $q_1 = -q_2$ , adică vibrațiilor antisimetrice\*. Putem obține graficele dependenței energiei potențiale de coordonata simetrică  $q_s = \frac{q_1 + q_2}{2}$  și cea

antisimetrică  $q_a = \frac{q_1 - q_2}{2}$  (vezi (22.3)) dacă rotim axele  $x = \rho_1$ ,  $y = \rho_2$  ale graficului din figura 27.3 cu 45°, așa cum se arată în același grafic cu linii punctate. Luînd

$$\left. \begin{aligned} x' &= x \cos \varphi + y \sin \varphi = \frac{1}{\sqrt{2}} x + \frac{1}{\sqrt{2}} y, \\ y' &= -x \sin \varphi + y \cos \varphi = -\frac{1}{\sqrt{2}} x + \frac{1}{\sqrt{2}} y \end{aligned} \right\} \quad (27.2)$$

\* Pentru a obține  $q_1 = -q_2$  trebuie luat  $\rho_1 = -\rho_2 + 2\rho_0$ , și atunci  $\rho_0 + q_1 = -\rho_0 - q_2 + 2\rho_0$  și  $q_1 = -q_2$ . Dreapta AA din figura 27.3 corespunde la  $\rho_1 = -\rho_2 + 2\rho'_0$ , adică  $q'_1 = -q'_2$ , iar dreapta BB la  $\rho_1 = -\rho_2 + 2\rho''_0$ , adică  $q''_1 = -q''_2$ .

și făcînd substituția:  $x = \rho_1 = \rho_0 + q_1$ ,  $y = \rho_2 = \rho_0 + q_2$ , obținem

$$x' = (\rho_0 + q_1) \frac{1}{\sqrt{2}} + (\rho_0 + q_2) \frac{1}{\sqrt{2}} = \sqrt{2} \left( \rho_0 + \frac{q_1 + q_2}{2} \right) = \sqrt{2} (\rho_0 + q_s), \quad (27.3)$$

$$y' = -(\rho_0 + q_1) \frac{1}{\sqrt{2}} + (\rho_0 + q_2) \frac{1}{\sqrt{2}} = \sqrt{2} \frac{q_2 - q_1}{2} = -\sqrt{2} q_a.$$

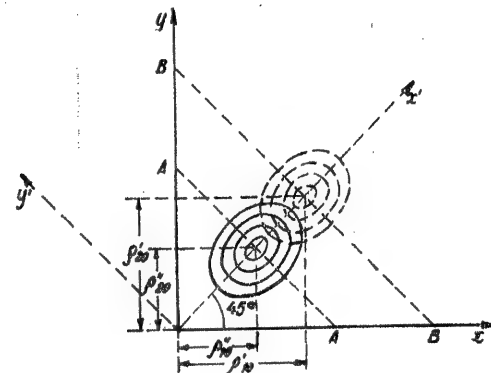


Fig. 27.3. — Suprafețele potențiale pentru vibrațiile de valență în cazul unei molecule triatomice liniare de tip  $XY_2$ .

Introducînd coordonatele normale, cea total simetrică  $\xi_1 = q_s$  (corespunzătoare simetriei  $A_{1g}$  pentru molecula liniară de tip  $XY_2$ ) și cea parțial simetrică  $\xi_2 = -q_a$  (cu simetria  $A_{1u}$ ) și notînd  $\frac{1}{\sqrt{2}} x' = u$  și  $\frac{1}{\sqrt{2}} y' = v$ , obținem în cele din urmă

$$u = \rho_0 + \xi_1, \quad v = \xi_2. \quad (27.4)$$

Factorul  $\sqrt{2}$  ar fi lipsit în cazul folosirii coordonatelor normale de simetrie (22.5) (în cazul de față ele ar coincide cu coordonatele normale)  $q_s = \frac{1}{\sqrt{2}} (q_1 + q_2)$  și  $q_a = \frac{1}{\sqrt{2}} (q_1 - q_2)$  și înlocuirii constantei  $\rho_0$  prin constanta  $\sqrt{2}\rho_0$ . Evident, semnul coordonatei  $q_a$  din (27.3) nu este esențial, deoarece inversarea lui înseamnă numai alegerea fazei vibrațiilor, modificată cu  $\pi$ .

În conformitate cu diagrama din figura 27.3, energia potențială depinde în mod diferit de coordonatele  $u = \rho_0 + \xi_1$  și  $v = \xi_2$ . În cazul  $v = \xi_2 = 0$  pentru energia potențială, ca funcție de  $u$ , pentru stările electronice inferioară și superioară, obținem curbe asimetrice cu poziții de echilibru diferite  $u = \rho'_0$  și  $u = \rho''_0$  (fig. 27.4 a, analog cu fig. 25.5). În cazul unui  $u = \text{const}$ , pentru  $v$  se obțin curbe simetrice cu o poziție de echilibru la  $v = \xi_2 = 0$  (fig. 27.4 b, analog cu fig. 25.4). În felul acesta există



într-adevăr o deosebire substanțială între vibrațiile total simetrice și cele parțial simetrice.

Trebuie subliniat că suprafețele de potențial se bucură numai de o simetrie față de coordonatele normale parțial simetrice. În cazul diagramei din figura 27.2, pentru fiecare dintre cele două gropi de potențial se pot găsi coordonate normale corespunzătoare unor anumite combinații liniare ale coordonatelor de vibrație  $q_1 = \rho_1 - \rho_{10}$  și  $q_2 = \rho_2 - \rho_{20}$  (în cazul general diferite

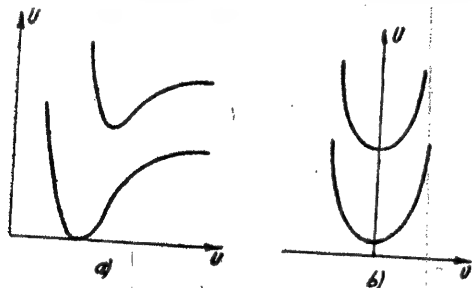


Fig. 27.4. — Curbele de energie potențială: a — pentru o vibrație simetrică; b — pentru o vibrație antisimetrică.

pentru cele două gropi\*). Acestea sînt coordonate total simetrice, iar energia potențială depinde de ele în mod asimetric. Numărul parametrilor independenți care determină configurația de echilibru a moleculei este în acest caz egal cu doi. Menționăm că numărul coordonatelor total simetrice coincide totdeauna cu numărul  $k$  al unor asemenea parametri independenți. Într-adevăr, dacă alegem o anumită configurație total simetrică, care nu coincide cu cea de echilibru, atunci, variind cele  $k$  coordonate independente de simetrie posibile pentru molecula dată și corespunzătoare vibrațiilor total simetrice, putem obține configurația de echilibru. În cazul moleculei  $H_2O$  este vorba de coordonatele

$$q_s = \frac{q_1 + q_2}{2} = \frac{(\rho_1 - \rho_{10}) + (\rho_2 - \rho_{20})}{2} \text{ și } \alpha_s = \alpha = \varphi - \varphi_0. \quad (27.5)$$

Variind aceste coordonate, putem obține (luîndu-le ca fiind nule) din oricare configurație simetrică una de echilibru și, invers, dintr-o configurație de echilibru, luînd diverse valori pentru  $q_s$  și  $\alpha_s$ , putem obține orice altă configurație simetrică.

Pînă în prezent am analizat tranzițiile dintre stările electronice pentru care simetria configurației de echilibru este aceeași. Sînt posibile însă și cazurile în care cu ocazia excitării moleculei se schimbă simetria configurației ei de echilibru (vezi p. 979). Aceasta duce la o creștere a numărului de tranziții electronice de vibrație posibile în conformitate cu principiul lui Franck și Condon. Sînt posibile tranzițiile pentru care vibrațiile în ambele stări ce se combină se bucură de proprietăți de simetrie comune pentru aceste stări. De exemplu, dacă pentru ambele stări configurația de echilibru are un plan de simetrie, atunci din starea electronică de vibrație în care sînt excitate vibrațiile, simetrice față de plan, sînt posibile tranzițiile

\* Din punct de vedere geometric ele corespund secțiunilor normale principale ale gropilor de potențial în punctele de minim.

într-o stare electronică de vibrație în care sînt excitate vibrații cu aceeași simetrie.

Creșterea numărului de tranziții posibile ca urmare a reducerii simetriei uneia din stările electronice ce se combină va avea loc pentru stările degenerate ale moleculelor simetrice neliniare, atunci cînd aceste stări, ca urmare a instabilității lor (vezi § 26.1, p. 942), se despică și se obțin configurații de echilibru cu o simetrie mai joasă. Cu acest prilej are loc o complicație corespunzătoare a spectrului (vezi [96], p. 92).

Toate consecințele principiului lui Franck și Condon analizate în acest paragraf pot fi fundamentate printr-o tratare cuantică conform căreia funcția de undă a moleculei se reprezintă aproximativ sub forma produsului  $\psi_{el}(x) \psi_{vibr}(p)$  și probabilitățile tranzițiilor electronice de vibrație se determină prin valorile integralei de suprapunere  $\int \psi_{vibr}^*(p) \psi_{vibr}(p) dp$  (vezi § 17.6, p. 585, și § 25.2, p. 904).

Transcriind integrala de suprapunere sub forma

$$\int \psi_{vibr}^*(\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_r) \psi_{vibr}(\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_r) d\rho_1 d\rho_2 \dots d\rho_r, \quad (27.6)$$

unde integrarea se face după toate cele  $r = 3N = 6$  (sau  $3N - 5$  pentru molecule liniare) grade de libertate, observăm că integrala este mare dacă pentru aceleași valori ale întregului ansamblu de coordonate de vibrație  $\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_r$ , într-un domeniu destul de mare de variație a lor, produsul  $\psi_{vibr}^* \psi_{vibr}$  ia valori mari. Cu alte cuvinte, este esențială suprapunerea funcțiilor de undă în spațiul  $r$ -dimensional. Funcțiile de undă de vibrație pot fi reprezentate aproximativ ca niște produse de funcții de undă de vibrație corespunzătoare diverselor grade de libertate:

$$\psi_{vibr}(p) = \psi_{v_1}(\xi_1) \psi_{v_2}(\xi_2) \dots \psi_{v_r}(\xi_r), \quad \psi_{vibr}^*(p) = \psi_{v_1}^*(\xi_1') \psi_{v_2}^*(\xi_2') \dots \psi_{v_r}^*(\xi_r'), \quad (27.7)$$

unde s-au introdus coordonatele normale

$$\xi_1', \xi_2', \dots, \xi_r' \text{ și } \xi_1'', \xi_2'', \dots, \xi_r''.$$

Atunci integrala (27.6) se poate scrie sub forma

$$\int \psi_{v_1}^*(\xi_1') \psi_{v_2}^*(\xi_2') \dots \psi_{v_r}^*(\xi_r') \psi_{v_1}(\xi_1'') \psi_{v_2}(\xi_2'') \dots \psi_{v_r}(\xi_r'') d\xi_1'' d\xi_2'' \dots d\xi_r''. \quad (27.8)$$

Aici integrarea se face în raport cu coordonatele normale de vibrație ale stării electronice inferioare, prin care se exprimă coordonatele de vibrație normale ale stării electronice superioare. De exemplu, în cazul vibrațiilor de valență ale moleculei  $XY_2$  tratat mai sus (vezi p. 990), integrarea trebuie efectuată după diversele valori ale coordonatelor  $u$  și  $v$  și, în conformitate cu (27.4), pentru stările ce se combină avem

$$u = \rho_0' + \xi_1', \quad v = \xi_2' \text{ și } u = \rho_0'' + \xi_1'', \quad v = \xi_2'', \quad (27.9)$$

de unde

$$\xi_1' = \xi_1'' - (\rho_0' - \rho_0''), \quad \xi_2' = \xi_2''. \quad (27.10)$$

Dacă vibrațiile de deformare nu sînt excitate, atunci (27.8) se reduce la

$$\int \psi_{v_1}^*(\xi_1' - (\rho_0' - \rho_0'')) \psi_{v_1}(\xi_1'') d\xi_1'' \int \psi_{v_2}^*(\xi_2') \psi_{v_2}(\xi_2'') d\xi_2'', \quad (27.11)$$

unde integrarea se efectuează după coordonatele  $\xi_1 = \xi_1''$  și  $\xi_2 = \xi_2''$ . Din acest exemplu se vede că integrala (27.8) se descompune în factori care se referă la vibrații cu simetrii diferite \*

\* În cazul existenței a  $k$  vibrații cu aceeași simetrie cu factorul corespunzător conține integrarea în raport cu  $k$  coordonate și  $\xi_1' = \xi_1''(\xi_1'', \xi_2'', \dots, \xi_k'')$ ,  $\xi_2' = \xi_2''(\xi_1'', \xi_2'', \dots, \xi_k'')$ , ...,  $\xi_k' = \xi_k''(\xi_1'', \xi_2'', \dots, \xi_k'')$ .

și că este esențială suprapunerea funcțiilor de undă în fiecare dintre integrale în parte. Menționăm că suprapunerea funcțiilor de undă în prima integrală corespunde figurii 27.4 a (vibrații total simetrice), iar în cea de-a doua integrală figurii 27.4 b (vibrații parțial simetrice). Pentru  $v_2'' = 0$ , cea de-a doua integrală este mare (și apropiată de unitate) atunci când  $v_2' = 0$  și cele mai probabile sînt acele tranziții  $v_1'' \rightarrow v_1'$  (în particular tranziția  $v_1'' = 0 \rightarrow v_1'$ ) pentru care suprapunerea funcțiilor  $\psi_{v_1'}$  și  $\psi_{v_1''}$  este mare.

Integrala de suprapunere (27.6), și, prin urmare, integrala (27.8), este diferită de zero numai atunci cînd funcțiile de undă  $\psi_{v_{\text{vibr}}'}$  și  $\psi_{v_{\text{vibr}}''}$  se bucură de aceeași simetrie. Aceasta duce la anumite reguli de selecție. În particular, în cazul vibrațiilor antisimetrice se pot combina numai stările pentru care diferența  $\Delta v_i = v_i' - v_i''$  este pară (vezi p. 811) \*.

Menționăm că regulile de selecție deduse din tratarea proprietăților integralei (27.6) pot fi nerespectate dacă ipoteza cu privire la independența integralei (17.98) (vezi § 17.6, p. 585) de coordonatele de vibrație, făcută cu ocazia trecerii de la (17.95) la (17.99), nu este justificată. Descompunerea momentului de dipol (17.96),  $P_{\alpha v'' n''}$ , exprimat prin coordonate normale în raport cu aceste coordonate (vezi (23.5)) și tratarea integralei de tipul  $\int \psi_{v_{\text{vibr}}''}^*(\xi) \xi_i \psi_{v_{\text{vibr}}'}(\xi) d\xi$  permit să se găsească tranzițiile care devin posibile ca urmare a dependenței lui  $P_{\alpha v'' n''}(\xi)$  de coordonata normală corespunzătoare  $\xi_i$  [96].

În încheierea acestui paragraf trebuie subliniat în general că la tratarea tranzițiilor posibile trebuie să fim foarte atenți la valabilitatea aproximărilor făcute. În primul rînd se face ipoteza cu privire la valoarea mică a interacțiunii mișcării electronice cu cea de vibrație, fapt care permite să se reprezinte funcția de undă  $\psi(x, \rho)$  sub forma  $\psi_{el}(x, \rho) \psi_{\text{vibr}}(\rho)$ . Această ipoteză se bazează pe faptul că mișcarea nucleelor se face mult mai lent decît mișcarea electronilor (de aici rezultă posibilitatea de a trata mișcarea electronilor în ipoteza nucleelor fixe). De aceea ne putem aștepta ca ipoteza în cauză să fie valabilă atît în cazul moleculelor simple, cît și în cazul celor complicate, și în cazurile concrete trebuie apreciată numai valoarea micilor corecții. Ipoteza privind independența momentului de dipol al tranziției electronice  $P_{\alpha v'' n''}(\rho)$  de coordonatele de vibrație  $\rho$  este o aproximație grosieră și luarea în considerare a dependenței lui  $P_{\alpha v'' n''}(\rho)$  de  $\rho$  poate fi foarte importantă, mai ales în cazul unor rezerve mari de energie de vibrație. Apoi ipoteza privind posibilitatea separării funcției de vibrație totale  $\psi_{\text{vibr}}(\rho)$  în cofactori care să depindă de diverse coordonate normale sau de grupuri de coordonate este aproximativ valabilă numai în cazul unor rezerve mici de energie de vibrație, cînd abaterile de la armonicitate sînt mici. În cazul unor rezerve mari de energie de vibrație, interacțiunea dintre diversele vibrații poate fi atît de mare, încît introducerea coordonatelor normale își pierde în general sensul său fizic. Totuși, chiar în cazul unei energii de vibrație apreciabile, distribuite după un număr mare de grade de libertate de vibrație, interacțiunea în starea electronică dată dintre mișcarea electronică și cea de vibrație este mică ca urmare a valorii mici a vitezei de mișcare a nucleelor [360]. Altfel se prezintă lucrurile în ceea ce privește interacțiunea dintre stări electronice diferite. În cazul unor energii de vibrație mari, poate crește considerabil probabilitatea tranzițiilor neradiative dintre stări electronice diferite și, la limită, își pierde în general sensul tratarea acestor stări ca independente nici chiar în aproximația de zero (vezi [106], cap. 5 § 3).

\* Pentru cazul unei vibrații de tipul de simetrie dat. În cazul general  $\Sigma \Delta v_i$ , trebuie să fie pară în raport cu toate vibrațiile antisimetrice de tipul de simetrie dat.

### § 27.3. EXEMPLE DE SPECTRE ELECTRONICE ALE CELOR MAI SIMPLE MOLECULE POLIATOMICE

Vom analiza cîteva exemple de spectre electronice ale celor mai simple molecule poliatomice, începînd cu cele triatomice.

Drept exemple de spectre ale moleculelor triatomice liniare pot servi spectrele moleculelor  $\text{HgX}_2$ , unde X este un atom de halogen. Aceste molecule au un spectru electronic de absorbție situat în domeniul ultra-violetului depărtat, sisteme caracteristice de bande obținîndu-se pentru  $\text{HgCl}_2$  între 1 670 și 1 730 Å, pentru  $\text{HgBr}_2$  între 1 813 și 1 861 Å și pentru  $\text{HgJ}_2$  între 2 066 și 2 108 Å. Structura acestor sisteme de bande este în concordanță cu regulile de selecție pentru vibrațiile parțial simetrice,  $\Delta v = 0, 2, 4, \dots$  (vezi p. 994). Se observă tranziții din stări electronice de vibrație inferioare, pentru care variațiile numărului cuantic  $v_1$  a vibrației total simetrice pot fi atît pare, cît și impare, iar variațiile numărului cuantic  $v_2$  ale vibrației de deformare parțial simetrică numai pare. În figura 27.5 este prezentată schema tranzițiilor ce se observă la molecula  $\text{HgCl}_2$  [362]. Pentru starea electronică inferioară, valorile frecvențelor de vibrație sînt  $v_1' = 365 \text{ cm}^{-1}$ ,  $v_2' = 70 \text{ cm}^{-1}$  și pentru starea electronică superioară  $v_1'' = 289 \text{ cm}^{-1}$ ,  $v_2'' = 65 \text{ cm}^{-1}$ ; diferențele  $|\Delta v_1|$  pentru diversele bande sînt cuprinse între 0 și 5, iar  $|\Delta v_2|$  ia numai valorile 0 și 2. Pentru  $\text{HgBr}_2$  și  $\text{HgJ}_2$ , spectrele sînt analoge, numai că frecvențele vibrațiilor se micșorează o dată cu creșterea masei atomilor de halogen; ele sînt  $v_1'' = 229 \text{ cm}^{-1}$ ,  $v_2'' = 41 \text{ cm}^{-1}$ ,  $v_1' = 194 \text{ cm}^{-1}$ ,  $v_2' = 36 \text{ cm}^{-1}$  pentru  $\text{HgBr}_2$  și  $v_1'' = 156 \text{ cm}^{-1}$ ,  $v_2'' = 33 \text{ cm}^{-1}$ ,  $v_1' = 129 \text{ cm}^{-1}$ ,  $v_2' = 30 \text{ cm}^{-1}$  pentru  $\text{HgJ}_2$ . În starea electronică superioară, ca de regulă, frecvențele vibrațiilor sînt mai mici decît în starea inferioară.

Pentru moleculele izoelectronice liniare  $\text{CO}_2$  și  $\text{N}_2\text{O}$ , bandele de absorbție sînt continue și se găsesc la lungimi de undă mai mici de 1 700 și respectiv, 3 000 Å; molecula poate disocia (în  $\text{CO} + \text{O}$  și respectiv,  $\text{N}_2 + \text{O}$ ). Domeniile, de absorbție diferite pentru moleculele izoelectronice se explică în mod natural pe baza considerării orbitalilor moleculari ai acestor molecule (vezi mai sus, § 26.5, p. 978). Pentru  $\text{CO}_2$ , în emisie, se obține de asemenea un sistem de bande discrete, situate în domeniul 6 000–3 000 Å; ele se observă în flacăra oxidului de carbon CO. Aceste bande pot fi interpretate ca fiind corespunzătoare tranziției dintre nivele electronice excitate [363]. Sisteme de bande discrete în emisie se obțin și pentru ionul  $\text{CO}_2^+$ ; ele se observă în descărcările în  $\text{CO}_2$ . În afara bandelor fundamentale de la 2 892 și 2 896 Å, corespunzătoare tranziției  $^2\Sigma_u^+ \rightarrow ^2\Pi_g$  (unde  $^2\Pi_g$  este starea electronică fundamentală) există un sistem de bande mai puțin intens, care se întinde între 5 000 și 2 900 Å [363], [96], [358] și care corespunde tranziției  $^1\Pi_u - ^2\Pi_g$ .

Pentru o serie de molecule triatomice neliniare se observă, pe lîngă domeniile de absorbție continuă, și sisteme de bande discrete. Pentru molecula  $\text{H}_2\text{O}$  s-au găsit două sisteme de bande în domeniul lungimilor de undă mai mici de 1 200 Å, ceea ce este în acord cu structura electronică a

moleculei (vezi § 26.5, p. 978). Printre moleculele triatomice neliniare care absorb în domeniul vizibil al spectrului trebuie menționată molecula  $\text{NO}_2$ , cu un sistem de bande de absorbție care se întinde, cu o intensitate din ce în ce mai mică, de la 4 000 la 7 000 Å. Un sistem de bande de absorbție în domeniul vizibil prezintă de asemenea molecula de ozon  $\text{O}_3$ .

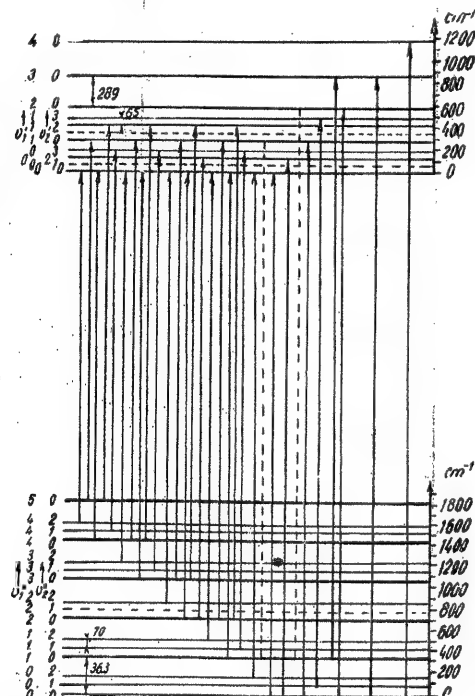


Fig. 27.5. — Schema tranzițiilor electronice de vibrație pentru molecula  $\text{HgCl}_2$ .

Dintre spectrele moleculelor tetraatomice, un interes apreciabil prezintă spectrul moleculei de formaldehidă,  $\text{H}_2\text{CO}$ , care conține grupa cromoforă simplă  $> \text{C} = \text{O}$ . În acest caz se observă sisteme de bande discrete atât în absorbție, în domeniul lungimilor de undă mai mici de 3 750 Å, cât și în fluorescență; bandele de fluorescență, studiate de către Brand [364], se întind și în domeniul vizibil al spectrului.

O discuție amănunțită asupra spectrului moleculei  $\text{H}_2\text{CO}$  se poate găsi la Walsh. În afara stărilor electronice în care molecula este plană, trebuie ținut seama și de stările electronice în care molecula nu mai are o formă plană, ci una piramidală. În acest caz devine esențială corespondența dintre stările forme plane și cele ale forme neplane ale moleculei, caracterizată printr-o diagramă de tipul celei din fig. 26.21 (vezi p. 977).

Spectre de bande discrete în absorbție și emisie se observă pentru o serie întreagă de molecule care conțin cinci sau mai mulți atomi. Însă pentru moleculele pentaatomice tetraedrice de tip  $\text{XY}_4$ , sînt caracteristice domenii continue de absorbție și emisie, fapt care se explică în mod natural prin instabilitatea stărilor degenerate ale acestor molecule (vezi § 26.1, p. 942). Starea electronică fundamentală a acestor molecule trebuie să fie starea total simetrică  $A_1$ . În conformitate cu tabela 22.10 (p. 794), în radiația de dipol sînt permise numai tranzițiile în stări electronice triplu degenerate de tipul  $F_2$ . Din cauza instabilității acestor stări (pentru configurația simetrică a nucleelor) se obțin fie stări stabile cu configurații asimetrice ale nucleelor, fie, în general, stări nestabile. În primul caz, în conformitate cu principiul lui Franck și Condon, în absorbție are loc excitarea vibrațiilor parțial simetrice ale stării electronice superioare și se poate obține un spectru continuu, caracteristic pentru molecule complicate (vezi § 27.1, p. 983); dacă se reușește să se observe structura, ea este foarte complicată și foarte greu de rezolvat. În cel de-al doilea caz, în absorbție, are loc o disociere a moleculei. Astfel, fotodisocierea moleculei de metan se observă ca urmare a acțiunii radiației ultraviolete de lungime de undă mică.

În cazul moleculelor de etan  $\text{C}_2\text{H}_6$ , diboran  $\text{B}_2\text{H}_6$  și disilan  $\text{Si}_2\text{H}_6$ , care se bucură de simetria  $D_{3h}$ , absorbția continuă în domeniul ultravioletului depărtat poate fi de asemenea explicată ca fiind un rezultat al tranzițiilor din starea electronică fundamentală cu simetria  $A_{1g}$  în starea electronică excitată nestabilă  $A_{1u}$ , care, pentru configurația simetrică a nucleelor, ar fi corespuns tipului de simetrie dublu degenerat  $E$  (vezi tabela 22.5).

Spectre electronice de vibrație destul de caracteristice în domeniul ultraviolet al spectrului prezintă moleculele de benzen și o serie de derivați ai acestuia. Pentru molecula de benzen se observă bande de tipul  $\pi \rightarrow \pi^*$ , corespunzătoare tranzițiilor dintre starea fundamentală  $(a_{2u})^2 (e_{1g})^4 {}^1A_g$  și stările excitate ale configurației  $(a_{2u})^2 (e_{1g})^3 e_{2u}$ , care dă termeni de singleți și de tripleți (vezi fig. 26.22, p. 980). În conformitate cu regulile de selecție, valabile pentru moleculele cu simetria  $D_{6h}$  (vezi tabela 22.8), starea  $A_{1g}$  se combină cu stările  $E_{1u}$  și se obțin bande destul de intense  ${}^1E_{1u} - {}^1A_{1g}$ , situate în domeniul 1 800 Å și bande de intercombinație foarte slabe,  ${}^3E_{1u} - {}^1A_{1g}$ , situate în preajma lui 3 500 Å. În afara de acestea se observă bande  ${}^1B_{2u} - {}^1A_{1g}$  în domeniul 2 500 Å și  ${}^1B_{1u} - {}^1A_{1g}$  în domeniul 2 000 Å; tranzițiile devin posibile pe seama vibrațiilor care perturbă simetria moleculei.

În particular, pentru tranziția  ${}^1B_{2u} - {}^1A_{1g}$  asemenea vibrații pot fi vibrațiile aparținând tipului de simetrie  $B_{1g}$  sau  $F_{2g}$ , pentru care simetria totală a stării electronice de vibrație este  $B_{1g} \times B_{2u} = A_{2u}$  (vezi tabela 22.8) și  $E_{2g} \times B_{2u} = E_{1u}$  (vezi tabelele 23.1 și 22.8). La molecula de benzen lipsesc vibrațiile de tipul  $B_{1g}$ , însă există patru vibrații de tipul  $E_{2g}$  (vezi (23.85)), care condiționează posibilitatea tranzițiilor.

Pentru moleculele derivaților benzenici, în afara de tranziții de tip  $\pi \rightarrow \pi^*$ , care se obțin cu ocazia excitării electronului  $\pi$  (care în acest caz devine electron de antilegătură), sînt posibile și tranziții de tipul  $n \rightarrow \pi^*$ , cu care ocazie se excită electronul de nelegătură (care și el devine electron de antilegătură). Studiului bandelor electronice de vibrație ale benzenului

și derivaților săi îi sînt consacrate numeroase cercetări, asupra cărora nu ne vom opri, ca și asupra numeroaselor cercetări privitoare la spectrele electronice de vibrație ale altor molecule cu electroni  $\pi$  nelocalizați; lucrul acesta ar fi necesitat un spațiu prea întins\*.

#### § 27.4. BANDELE DE ABSORBȚIE ȘI EMISIE ALE MOLECULELOR COMPLEXE

În momentul de față există strîns un bogat material experimental privind bandele continue de absorbție și de emisie ale moleculelor organice complicate, în primul rînd a celor din stare condensată.

Sistematizarea datelor experimentale privind spectrele de absorbție ale compușilor organici poate fi găsită în monografia lui Hillem și Stern [97]. Fluorescenței combinațiilor organice îi este consacrată monografia lui Förster [98], vezi și monografia lui Levșin [102] și cea a lui Pringsheim [103].

Din experiență se obțin date privind poziția bandelor continue în spectru, cum și distribuția intensităților în aceste bande. Însă, spre deosebire de cazul spectrelor discrete, aceste date, luate singure, nu sînt suficiente pentru a se trage concluzii sigure cu privire la structura moleculelor, cum și asupra interacțiunilor ce au loc în starea condensată, în particular în soluții, absorbției și luminiscentei cărora îi sînt consacrate numeroase cercetări. De aceea este foarte importantă studierea (în afara caracteristicilor obișnuite ale spectrelor de absorbție și emisie — frecvențe și intensități) a caracteristicilor specifice ale fotoluminiscentei randament cantic, durată și polarizare [385]. Deosebit de importantă este cercetarea dependenței spectrale a randamentului cantic și a polarizării, a *spectrelor de randament* și a *spectrelor de polarizare*, conform terminologiei propuse de Vavilov, căruia îi aparțin lucrări fundamentale de luminiscentă.

În acest paragraf vom discuta mai întîi problema privind natura bandelor continue de absorbție ale moleculelor complicate cum și legătura dintre bandele de absorbție și cele de emisie, pentru ca apoi, în paragraful următor (§ 27.5), să analizăm pe scurt chestiunea randamentului cantic și a polarizării fotoluminiscentei moleculelor complicate.

Așa cum am văzut în § 27.1 (vezi p. 981), pentru moleculele complicate este caracteristic un număr foarte mare de nivele energetice de vibrație, care, în cazul unor rezerve nu prea mici de energie de vibrație, formează o succesiune continuă. O asemenea succesiune se obține atît pentru starea electronică fundamentală, cît și pentru stările electronice excitate. Pentru starea electronică fundamentală și prima excitată avem tabloul reprezentat schematic în figura 27.6. Rezerva de energie de vibrație în starea inferioară se notează cu  $E'_{\text{vibr}}$ , iar în cea superioară cu  $E''_{\text{vibr}}$ . Distribuția nivelelor

\* Trimiteri la lucrările privind spectrele electronice de vibrație discrete ale moleculelor, efectuate în ultima vreme, pot fi găsite în articole de ansamblu consacrate spectrelor electronice moleculare în anualele "Annual Review of Physical Chemistry".

de vibrație după energii se poate caracteriza prin desimea lor prin numărul nivelelor  $g(E_{\text{vibr}})$  raportat la unitatea de interval energetic. În mod corespunzător, în intervalele de energie  $dE'_{\text{vibr}}$  și  $dE''_{\text{vibr}}$ , numărul nivelelor de energie este

$$dg'' = g''(E''_{\text{vibr}}) dE''_{\text{vibr}}, \quad dg' = g'(E'_{\text{vibr}}) dE'_{\text{vibr}}. \quad (27.12)$$

Ele reprezintă gradele aproximative de degenerescență ale nivelelor de vibrație în intervalele de energie considerate. În cazul unui număr mare de

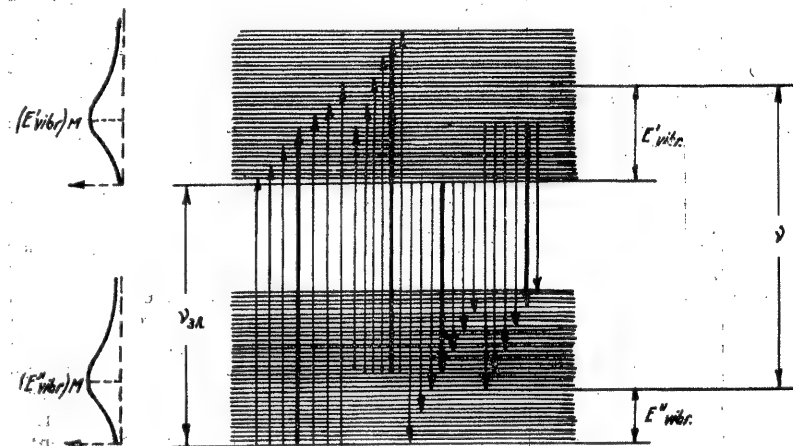


Fig. 27.6. — Schema de apariție a bandelor de absorbție și emisie la molecule complicate.

grade de libertate de vibrație, numerele  $g''$  și  $g'$  sînt destul de mari (fapt care determină caracterul continuu al succesiunii de nivele) și cresc o dată cu creșterea rezervei de energie de vibrație\*.

Cu ocazia trecerii de pe nivelul electronic fundamental pe cel excitat se obține o bandă largă de absorbție, banda de absorbție cu lungimea de undă cea mai mare corespunzînd tranziției pe primul nivel excitat, cel mai profund. Asemenea bande se observă pentru un număr imens de molecule în condiții diferite, atît în faza gazoasă, cît și mai ales în fază condensată. Pentru un număr apreciabil de molecule, în afară de bandele largi de absorbție se observă și bande largi de emisie, de regulă o singură bandă care corespunde tranziției de pe primul nivel electronic excitat pe cel fundamental, adică unui proces invers procesului de absorbție de pe nivelul fundamental pe primul excitat. Cu ocazia excitării optice, aceste bande se manifestă sub forma de bande de fluorescență. Legătura dintre banda de absorbție

\* Pentru vibrațiile armonice independente  $g(E_{\text{vibr}}) = E^r_{\text{vibr}}$ , unde  $r$  este numărul gradelor de libertate. Această formulă este însă cu totul inaplicabilă din cauza existenței unei interacțiuni puternice între vibrații, caracteristică pentru moleculele complexe [106].

cu lungime de undă mare și banda de emisie corespunzătoare a unei molecule complexe este determinată în mare măsură de proprietățile moleculei respective, considerate ca un sistem care se supune unor anumite legi statistice (vezi mai înainte, p. 984). Mai întâi vom analiza proprietățile, bandelor de absorbție, iar după aceea proprietățile bandelor de emisie, după care vom proceda la o comparație a lor\*\*.

Banda de absorbție cu lungimea de undă mare corespunde tranzițiilor de pe nivelele de vibrație ale stării electronice inferioare (fundamentală), excitate la o temperatură dată, pe diverse nivele de vibrație ale stării electronice superioare (vezi fig. 27.6). La temperatură joasă, când practic toate moleculele se găsesc în starea de vibrație de zero și sînt posibile tranziții numai din această stare de vibrație, banda are o limită înspre lungimile de undă mari, pentru o frecvență  $\nu_{e1}$ , corespunzătoare variației  $\Delta E_{e1} = E_{e1} - E_{e1}'$  a energiei electronice. Cu creșterea temperaturii, această limită trebuie să se deplaseze pe seama absorbției de pe nivelele de vibrație excitate termic, cu o mărime determinată de rezerva de energie de vibrație, care crește cu temperatura. Această deplasare nu este mare pentru o lărgime obișnuită a bandelor de absorbție, de ordinul sutelor sau miilor de  $\text{cm}^{-1}$  și deplasarea relativă a marginii dinspre lungimile de undă mari a bandei de absorbție este mică. Porțiunea cea mai importantă a bandei corespunde frecvențelor  $\nu > \nu_{e1}$ ; o dată cu creșterea frecvenței, absorbția crește, atinge un maxim, iar apoi scade, așa cum se arată schematic în figura 27.7, care indică dependența coeficientului de absorbție de frecvență; punctat se arată curba corespunzătoare unei temperaturi joase, curbă care începe de la  $\nu = \nu_{e1}$ . Porțiunea de curbă continuă, situată la stînga de  $\nu = \nu_{e1}$  ( $\nu < \nu_{e1}$ ) ia naștere pe seama absorbției de pe nivelele de vibrație excitate.

Forma bandei de absorbție — conturul ei — se poate explica calitativ dacă se ține seama în primul rînd că, în cazul unor configurații de echilibru ale stărilor fundamentale și excitate nu prea diferite, cele mai probabile sînt, în conformitate cu principiul lui Franck și Condon, acele tranziții pentru care rezerva de energie de vibrație nu se modifică prea mult și, în al doilea rînd, că desimea nivelelor de vibrație ale stării superioare  $g'(E'_{vibr})$  crește o dată cu creșterea lui  $E'_{vibr}$ . Pentru un  $E'_{vibr}$ , probabilitatea  $B(E'_{vibr}, E'_{vibr})$  a diverselor tranziții descrește o dată cu creșterea diferenței  $|E_{vibr} - E'_{vibr}|$ , iar numărul unor asemenea tranziții crește proporțional cu  $g'(E'_{vibr})$ . Drept rezultat, produsul  $B(E'_{vibr}, E'_{vibr}) g'(E'_{vibr})$  are un maxim pentru o anumită valoare pozitivă  $E'_{vibr} - E'_{vibr}$ , adică pentru frecvențe  $\nu > \nu_{e1}$ . În figura 27.6, tranzițiile pentru care se obține acest maxim sînt arătate cu săgeți groase.

Dependența de frecvență a probabilității tranziției de pe un anumit nivel inferior cu energia  $E'_{vibr}$  pe nivele superioare, cu energia  $E_{vibr}$  în cazul raportării acestei probabilități la unitatea de interval a energiilor nivelelor superioare (fapt menționat cu ajutorul unui indice afectat lui  $E$ ), este de forma

$$B_E(E'_{vibr}, \nu) = B(E'_{vibr}, E_{vibr}) g(E'_{vibr}), \quad (27.13)$$

\*\* O expunere mai amănunțită a acestor probleme se poate găsi în monografia lui Stepanov [106]; în cele ce urmează se prezintă pe scurt materialul cuprins în capitolele II și III din monografia citată.

unde

$$\nu = \nu_{e1} + E'_{vibr} - E''_{vibr} \quad (27.14)$$

(vezi fig. 27.6). Această dependență determină forma bandei, care ia naștere cu ocazia absorbției de pe nivelul de vibrație cu energia  $E'_{vibr}$ . Probabilitatea totală de absorbție a fotonilor cu frecvența  $\nu$  și dependența ei de această frecvență se poate determina cunoscînd (27.13) și funcția de distribuție  $f''(E'_{vibr})$  a moleculelor după nivelele de vibrație continue ale stării elec-

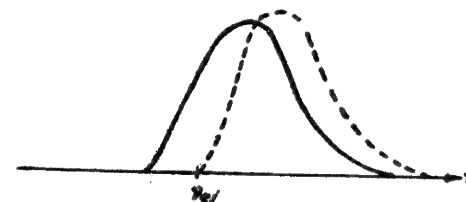


Fig. 27.7. — Forma unei bande de absorbție.

tronice fundamentale. În cazul unei distribuții boltzmanniene a moleculelor după nivele (vezi (5.10)), fracțiunea numărului moleculelor care revin intervalului  $dE'_{vibr}$  este (luînd în (5.10) pentru  $g_1 g''(E'_{vibr}) dE'_{vibr}$ , vezi (27.12), și luînd  $E_1 = E'_{vibr}$ )

$$df = f''(E'_{vibr}) dE'_{vibr} = k'' g''(E'_{vibr}) e^{-\frac{E'_{vibr}}{kT}} dE'_{vibr}. \quad (27.15)$$

unde coeficientul de proporționalitate  $k''$  se determină din condiția de normare

$$\int df = \int f''(E'_{vibr}) dE'_{vibr} = 1. \quad (27.16)$$

Funcția

$$f''(E'_{vibr}) = k'' g''(E'_{vibr}) e^{-\frac{E'_{vibr}}{kT}} \quad (27.17)$$

are un maxim pentru o anumită valoare  $E'_{vibr} = (E'_{vibr})_M$ , arătată grafic în figura 27.6 în stînga (valorile  $f''(E'_{vibr})$  sînt luate după orizontală, ca niște funcții ale valorilor  $E'_{vibr}$ ). Maximul curbei totale de absorbție se situează aproximativ în dreptul valorii  $\nu$ , pentru care funcția  $B_E((E'_{vibr})_M, \nu)$  atinge un maxim, adică atunci cînd absorb cel mai intens un număr maxim de molecule. Curba de absorbție totală însăși, în conformitate cu (27.13) și (27.17), este de forma

$$\begin{aligned} B(\nu) &= \overline{B_E(E'_{vibr}, \nu)} = \int_0^\infty f''(E'_{vibr}) B_E(E'_{vibr}, \nu) dE'_{vibr} = \\ &= k'' \int_0^\infty g''(E'_{vibr}) e^{-\frac{E'_{vibr}}{kT}} B_E(E'_{vibr}, \nu) dE'_{vibr}. \end{aligned} \quad (27.18)$$

Vom reveni ceva mai departe (p. 1007) asupra problemei privind forma bandei de absorbție.

Cu ocazia excitării nivelelor de vibrație aparținînd stării electronice superioare, de pe aceste nivele sînt posibile tranziții radiative pe nivele de vibrație ale stării electronice inferioare și ia naștere o bandă de emisie, 1001



în cazul excitării optice, sub forma unei bande de fluorescență. Cu ocazia tranzițiilor de pe un anumit nivel electronic de vibrație superior, cu o energie  $E'_{\text{vibr}}$ , se emite o bandă largă, corespunzătoare tranzițiilor pe diverse nivele de vibrație ale stării electronice inferioare, a cărei limită dinspre lungimile de unde scurte este situată la frecvența  $\nu_{\text{el}} + E'_{\text{vibr}}$  (iar pentru  $E'_{\text{vibr}} = 0$  în dreptul frecvenței  $\nu_{\text{el}}$ ; vezi fig. 27.6). Cele mai probabile sînt tranzițiile pentru care produsul  $A(E'_{\text{vibr}}, E''_{\text{vibr}}) g''(E''_{\text{vibr}})$  atinge un maxim; aici

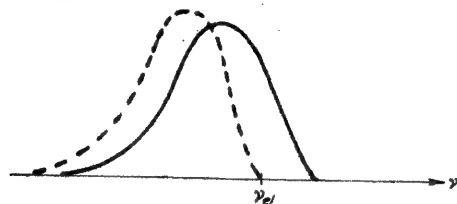


Fig. 27.8. — Forma unei bande de emisie.

$A(E'_{\text{vibr}}, E''_{\text{vibr}})$  reprezintă probabilitatea unei tranziții, iar  $g''(E''_{\text{vibr}})$  numărul nivelelor finite (raportat la unitatea de interval energetic, vezi (27.12)).

În mod corespunzător, probabilitatea de emisie, raportată la unitatea de interval energetic a nivelelor inferioare, poate fi scrisă, analog cu probabilitatea de absorbție, sub forma

$$A_E(E'_{\text{vibr}}, \nu) = A(E'_{\text{vibr}}, E''_{\text{vibr}}) g''(E''_{\text{vibr}}), \quad (27.19)$$

unde  $\nu$  se exprimă cu ajutorul aceleiași formule (27.14) ca în absorbție.

Dat fiind că pentru un  $E'_{\text{vibr}}$  dat probabilitatea  $A(E'_{\text{vibr}}, E''_{\text{vibr}})$  descrește, în general, cu creșterea lui  $|E''_{\text{vibr}} - E'_{\text{vibr}}|$ , iar  $g''(E''_{\text{vibr}})$  crește o dată cu creșterea lui  $E''_{\text{vibr}}$  (și, prin urmare,  $E''_{\text{vibr}} - E'_{\text{vibr}}$ ), maximum probabilității se obține pentru o anumită valoare pozitivă  $E''_{\text{vibr}} - E'_{\text{vibr}}$ , adică pentru frecvențe  $\nu < \nu_{\text{el}}$ . Forma corespunzătoare a bandei de emisie este arătată în figura 27.8.

O trăsătură importantă și caracteristică a fluorescenței moleculelor complexe, care se manifestă deosebit de pregnant în fluorescența soluțiilor lor, este independența spectrului de fluorescență de lungimea de undă a luminii excitatoare. Chiar în cazul excitării cu o radiație de frecvență  $\nu$ , mult mai mare decât frecvența  $\nu_{\text{el}}$  a tranziției electronice, spectrul de fluorescență rămîne practic neschimbat. Aceasta se explică în mod firesc prin aceea că molecula excitată, în intervalul de timp scurt mult mai mic decât timpul de viață al stării excitate, reușește să cedeze energia excedentară mediului înconjurător, fapt în urma căruia o asemenea moleculă dispune de o rezervă de energie de vibrație  $E'_{\text{vibr}}$  (în starea electronică excitată  $E'_{\text{el}}$ ), corespunzătoare temperaturii mediului înconjurător. De aceea emisia se produce analog absorbției, din stări cu o rezervă de energie de vibrație relativ mică (raportată la un grad de libertate a mișcării de vibrație), aceeași ca și pentru starea electronică fundamentală. Se obține o curbă de intensitate

a emisiei care în cea mai mare parte corespunde frecvențelor  $\nu < \nu_{\text{el}}$ , iar în cazul unor temperaturi suficient de joase în general se situează în întregime la frecvențe  $\nu < \nu_{\text{el}}$ , cu o limită la  $\nu = \nu_{\text{el}}$ . În figura 27.8, această curbă este reprezentată punctat.

După stabilirea echilibrului termic al moleculelor (aflate în stare electronică excitată) cu mediul înconjurător, distribuția lor după nivele de vibrație va fi determinată de legea boltzmanniană (5.10) și, analog cu (27.17), obținem funcția de distribuție

$$f'(E'_{\text{vibr}}) = k' g'(E'_{\text{vibr}}) e^{-\frac{E'_{\text{vibr}}}{kT}}. \quad (27.20)$$

Această distribuție este arătată grafic în figura 27.6. Pentru curba totală de emisie, medierea expresiei (27.19) dă o formulă analogă cu (27.18):

$$A(\nu) = \overline{A_E(E'_{\text{vibr}}, \nu)} = \int_0^\infty f'(E'_{\text{vibr}}) A_E(E'_{\text{vibr}}, \nu) dE'_{\text{vibr}} = \\ = k' \int_0^\infty g'(E'_{\text{vibr}}) e^{-\frac{E'_{\text{vibr}}}{kT}} A_E(E'_{\text{vibr}}, \nu) dE'_{\text{vibr}}. \quad (27.21)$$

Trebuie subliniat că pentru molecule complexe mai caracteristică este emisia de pe primul nivel electronic excitat. Trecerea moleculei pe acest nivel se produce datorită tranzițiilor neradiative, cum și cu ocazia excitării unor nivele electronice mai înalte. Este important faptul că excitarea nu trebuie să fie în mod obligatoriu optică și de aceea este mai corect să se vorbească despre banda de emisie ca despre o bandă de luminescență (și nu ca despre o bandă de fluorescență), dacă este vorba de proprietățile generale ale acestei bande, proprietăți care nu depind de modul de excitare. Se înțelege că la tratarea chestiunii privind randamentul cuantic este esențială studierea tocmai a fluorescenței.

Menționăm că în cazul fluorescenței vaporilor, chiar suficient de rarefieri, se observă o independență aproximativă a acesteia de lungimea de undă a radiației excitatoare, deși în acest caz nu reușește să se stabilească totdeauna o distribuție de echilibru a moleculelor după nivelele de vibrație ale stării electronice excitate. În cazul de față, independența aproximativă de lungimea de undă poate fi explicată dacă presupunem că probabilitatea de emisie (27.19) pentru un  $\nu$  dat depinde în mică măsură de rezerva de energie de vibrație  $E'_{\text{vibr}}$ , a stării electronice excitate (amănunte vezi în [106], p. 156).

Utilizînd mecanismul prezentat de apariție a bandei de absorbție și a bandei de emisie corespunzătoare ei, se poate explica în mod firesc legea simetriei de oglindă a bandelor de absorbție și de emisie, stabilită pentru întâia oară pe cale empirică de către Levsin în 1931 [378] și confirmată calitativ prin cercetarea unui mare număr de molecule fluorescente. În conformitate cu această lege, în scara frecvențelor atît banda de emisie, cît și banda de absorbție au aceeași formă și sînt dispuse simetric în raport cu frecvența  $\nu_{\text{el}}$ , situată la jumătatea distanței dintre maximele celor două bande (fig. 27.9).

Curbele respective pot fi obținute una dintr-alta prin oglindire în planul de simetrie (plan "de oglindire"), perpendicular pe planul figurii, de unde provine denumirea legii.

Pentru explicarea legii simetriei de oglindă este suficientă ipoteza că proprietățile succesiunii nivelelor de vibrație pentru diverse stări electronice sînt aceleași (fig. 27.10). Atunci fiecărei tranziții în absorbție de pe

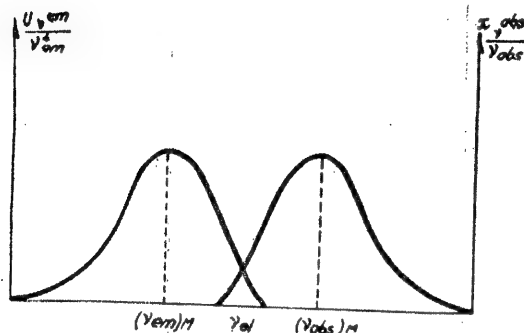


Fig. 27.9. — Legea simetriei de oglindire pentru bandele de absorbție și emisie.

nivelul  $E''_{vibr} = E_1$  pe nivelul  $E'_{vibr} = E_2$ , avînd frecvența  $\nu = \nu_{abs} = \nu_{el} + (E_2 - E_1)$  îi corespunde în emisie o tranziție de pe nivelul  $E'_{vibr} = E_1$  pe nivelul  $E''_{vibr} = E_2$ , avînd frecvența  $\nu = \nu_{em} = \nu_{el} + (E_1 - E_2)$ . Frecvențele acestor tranziții sînt situate, în spectru, simetric în raport cu frecvența  $\nu_{el}$ . Momentele de dipol și dependența lor de diferența  $|\nu - \nu_{el}|$  pentru ambele tranziții sînt aceleași (deoarece în ambele cazuri se combină aceleași stări de vibrație: o stare cu energia  $E_1$  și o stare cu energia  $E_2$ ). Apoi avem o aceeași desime a nivelelor de vibrație extreme în absorbție (superioare) și o aceeași desime a nivelelor de vibrație extreme în emisie (inferioare). În sfîrșit, avem și aceleași populații relative ale nivelelor inițiale în absorbție (inferioare) și ale nivelelor inițiale în emisie (superioare); pentru ultimele este esențială stabilirea echilibrului termic al moleculelor excitate cu mediul înconjurător. Drept rezultat, distribuția intensității (în funcție de  $|\nu - \nu_{el}|$ ) în absorbție și în emisie, determinată de populația nivelelor inițiale, de pătratul momentului de dipol al tranziției și de desimea nivelelor extreme, este aceeași.

Legea simetriei de oglindă, deși în cazul moleculelor complexe prezintă un domeniu larg de aplicabilitate, nu este totuși o lege universală. Într-o serie de cazuri se observă abateri considerabile. Faptul acesta este de altfel explicabil, deoarece ipoteza privind echivalența proprietăților stărilor de vibrație ale nivelelor ce se combină nu trebuie să fie în mod obligatoriu valabilă pentru toate moleculele complexe, nici cel puțin aproxi-

Să analizăm mai în amănunt fundamentarea legii simetriei de oglindă din punctul de vedere al mecanicii cuantice [379] (vezi și [106], p. 169).

Probabilitatea tranzițiilor în absorbție de pe nivelele inferioare,  $E''_{vibr}$ , pe cele superioare,  $E'_{vibr}$ , este determinată de formula (27.13) și, în mod analog, probabilitatea tranzițiilor în emisie de pe nivelele superioare,  $E'_{vibr}$ , pe nivelele inferioare,  $E''_{vibr}$ , de formula (27.19).

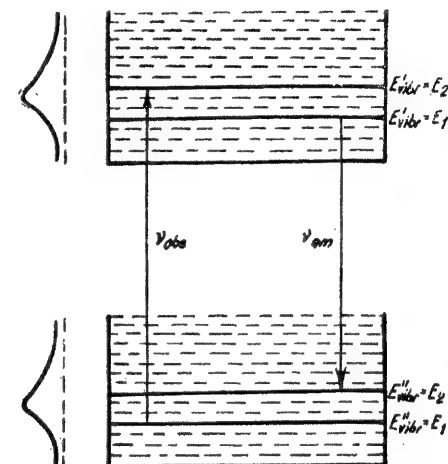


Fig. 27.10. — Schema tranzițiilor pentru două succesiuni identice de nivele de vibrație.

În conformitate cu ipoteza echivalenței succesiunilor nivelelor de vibrație  $E''_{vibr}$  și  $E'_{vibr}$ , avem  $g''(E_{vibr}) = g'(E_{vibr}) = g(E_{vibr})$ . Introducînd, pentru absorbție, în (27.13)  $E'_{vibr} = E_1$ ,  $E'_{vibr} = E_2$  și pentru emisie în (27.19)  $E'_{vibr} = E_1$ ,  $E''_{vibr} = E_2$  (vezi fig. 27.10), obținem probabilitățile

$$B_E(E_1, \nu_{abs}) = B(E_1, E_2) g(E_2), \quad A_E(E_1, \nu_{em}) = A(E_1, E_2) g(E_2), \quad (27.22)$$

care se deosebesc numai prin factorii  $B(E_1, E_2)$  și  $A(E_1, E_2)$  corespunzători diverselor tranziții. În conformitate cu (4.45) și (4.46)\*, pentru stările nedegenerate avem

$$B(E_1, E_2) = \frac{8\pi^3}{3\hbar^2} |\mathbf{P}_{21}|^2, \quad A(E_1, E_2) = \frac{64\pi^4}{3\hbar c^3} \nu_{em}^3 |\mathbf{P}_{12}|^2, \quad (27.23)$$

unde  $\mathbf{P}_{12}$  este momentul de dipol al tranziției de pe o anumită stare superioară pe o anumită stare inferioară.

Funcțiile de undă electronice de vibrație ale stărilor ce se combină pot fi scrise sub forma (vezi (17.66))

$$\psi_i = \psi'(x, \rho) = \psi'_{el}(x, \rho) \psi'_{vibr}(\rho), \quad \psi_k = \psi''(x, \rho) = \psi''_{el}(x, \rho) \psi''_{vibr}(\rho). \quad (27.24)$$

\* În formulele următoare din acest paragraf vom scrie constanta  $\hbar$ .

Ținând seama de faptul că pentru aceeași energie de vibrație  $\psi'_{vibr}(\rho) = \psi''_{vibr}(\rho) = \psi(\rho)$  și notînd această funcție cu  $\psi_1(\rho)$  pentru starea cu energia  $E_1$  și cu  $\psi_2(\rho)$  pentru starea cu energia  $E_2$  obținem (vezi (17.94) — (17.98))

$$\left. \begin{aligned} P_{21} &= \int \psi_{el}^*(x, \rho) \psi'_{vibr}(\rho) P^{el} \psi_{el}''(x, \rho) \psi'_{vibr}(\rho) d\rho = \\ &= \int \psi_{el}^*(x, \rho) \psi_2^*(\rho) P^{el} \psi_{el}''(x, \rho) \psi_1(\rho) d\rho = \int \psi_2^*(\rho) P(\rho) \psi_1(\rho) d\rho, \\ P_{12} &= \int \psi_{el}^*(x, \rho) \psi''_{vibr}(\rho) P^{el} \psi_{el}''(x, \rho) \psi'_{vibr}(\rho) d\rho = \\ &= \int \psi_{el}^*(x, \rho) \psi_1^*(\rho) P^{el} \psi_{el}''(x, \rho) \psi_2(\rho) d\rho = \int \psi_1^*(\rho) P(\rho) \psi_2(\rho) d\rho, \end{aligned} \right\} \quad (27.25)$$

unde  $P(\rho) = \int \psi_{el}^*(x, \rho) P^{el} \psi_{el}(x, \rho) dx$  este momentul de dipol al tranziției electronice. În conformitate cu (27.25)  $P_{21}^* = P_{12}$ ,  $|P_{21}|^2 = |P_{12}|^2$  și, ținînd seama de (27.22) și (27.23),

$$\frac{C^3}{8\pi h} \frac{1}{\nu_{em}^3} A(E_1, E_2) = B(E_1, E_2) \quad (27.26)$$

și

$$\frac{C^3}{8\pi h} \frac{1}{\nu_{em}^3} A_E(E_1, \nu_{em}) = B_E(E_1, \nu_{abs}). \quad (27.27)$$

În mod analog, pentru probabilitățile mediate  $B(\nu_{abs})$  și  $A(\nu_{em})$  (vezi (27.18) și (27.21)) avem

$$\frac{C^3}{8\pi h} \frac{1}{\nu_{em}^3} A(\nu_{em}) = B(\nu_{abs}). \quad (27.28)$$

În virtutea faptului că  $f''(E_{vibr}) = f'(E_{vibr}) = f(E_{vibr})$ , unde  $E_{vibr} = E_1$ .

Așadar, probabilitatea de emisie a cuantei cu frecvența  $h\nu_{em} = h\nu_{el} + (E_1 - E_2)$ , împărțită la  $\nu_{em}$ , este proporțională cu probabilitatea de absorbție a cuantei cu frecvența de simetrie de oglindă  $h\nu_{abs} = h\nu_{el} + (E_2 - E_1)$  și, în cazul unei alegeri corespunzătoare a scării, obținem legea simetriei de oglindă.

În locul probabilității de absorbție, putem introduce, așa cum se face de obicei, coeficientul de absorbție,  $\kappa_\nu$  proporțional cu  $\nu_{abs} B(\nu_{abs})$  (vezi (5.67)), iar în locul probabilității de emisie puterea de emisie  $U_\nu^{(em)}$ , proporțională cu  $\nu_{em} A(\nu_{em})$  (vezi (5.2)) și care determină intensitatea emisiei. Atunci

$$\frac{1}{\nu_{em}} \frac{U_\nu^{(em)}}{\nu_{em}} = \frac{U_\nu^{(em)}}{\nu_{em}^4} \sim \frac{\kappa_\nu}{\nu_{abs}}. \quad (27.29)$$

Menționăm că inițial atât Levisin, cît și alți autori au comparat coeficientul de absorbție  $\kappa_\nu$  cu intensitatea, adică cu puterea de emisie. În cazul unei asemenea comparații pentru lărgimea relativă a bandelor  $\frac{\Delta\nu}{\nu_{el}}$  de ordinul citorva procente, așa cum se întâmplă de cele mai

multe ori, se obține o eroare apreciabilă [106] și este corect să comparăm  $\frac{\kappa_\nu}{\nu_{abs}}$  cu  $\frac{U_\nu^{(em)}}{\nu_{em}^4}$ ,

1006 așa cum a fost menționat pentru prima oară de către Blohinteț [379]. Scările corespunzătoare sînt reprezentate în figura 27.9.

Legea simetriei de oglindă leagă conturul bandei de absorbție (dinspre lungimile de undă mari) cu conturul bandei de emisie corespunzătoare, însă de aici nu rezultă cum anume trebuie să fie acest contur. Așa cum a stabilit Vavilov [376] și cum s-a confirmat ulterior prin numeroase date experimentale referitoare la un mare număr de molecule, conturul bandei este practic același, adică prezintă în mare măsură un caracter universal. Cauza unei asemenea universalități constă în caracterul statistic al regularităților corespunzătoare spectrelor moleculelor complicate, fapt asupra căruia a atras atenția Vavilov. Problemei importante privind conturul bandelor de absorbție și emisie al moleculelor complicate îi sînt consacrate numeroase lucrări; cu toate acestea, problema în cauză nu poate fi încă considerată definitiv tranșată (pentru o trecere în revistă sumară a acestor lucrări vezi [106], p. 272; vezi de asemenea [376 a]).

Pînă în prezent am comparat conturul bandei de absorbție cu conturul bandei de emisie și am stabilit legătura dintre ele. În afară de aceasta există o relație între absorbție și emisie pentru fiecare frecvență dată, stabilită de către Stepanov [380] și care are un caracter mult mai universal decît legea simetriei de oglindă. În conformitate cu această legătură universală pentru o frecvență dată, raportul dintre puterea de emisie  $U_\nu^{(em)}$  și coeficientul de absorbție este determinat de formula

$$\frac{U_\nu^{(em)}}{\kappa_\nu} = C \nu^3 e^{\frac{h(\nu_{el} - \nu)}{kT}}, \quad (27.30)$$

unde  $C$  este o constantă ce depinde de condițiile de excitare ale spectrului de emisie. Cu creșterea frecvenței  $\nu$ , raportul în cauză descrește brusc în apropierea valorii  $\nu = \nu_{el}$ , fapt care duce la o foarte rapidă variație (în vecinătatea acestui punct) a raportului ordonatelor corespunzătoare celor două curbe din figura 27.9. Utilizînd relația (27.30), putem găsi pe baza conturului bandei de absorbție, pentru valorile  $\nu$  apropiate de  $\nu_{el}$ , conturul bandei de emisie și invers, folosind conturul bandei de emisie, putem găsi conturul bandei de absorbție (vezi [381]).

Formula 27.30 poate fi scrisă sub forma

$$\frac{U_\nu^{(em)}}{\kappa_\nu} = d(T) \nu^3 e^{-\frac{h\nu}{kT}}, \quad (27.31)$$

unde funcția  $d(T) = C e^{\frac{h\nu_{el}}{kT}}$  depinde de temperatură după o lege exponențială, însă nu depinde de frecvență. În această formă se manifestă deosebit de pregnant caracterul universal al relației dintre emisie și absorbție.

Condiția de valabilitate a relației (27.30) constă în existența, la molecule aflate în stare electronică excitată, a unui echilibru termic cu mediul înconjurător. Trebuie subliniat că, spre deosebire de legea simetriei de

\* De asemenea și lipsa altor forme de absorbție, în afara absorbției obișnuite, legate de trecerea moleculei în starea electronică excitată ([106], [385], vezi de asemenea mai jos, p. 1011). 1007

oglină, această relație este destul de generală, datorită faptului că la deducerea ei nu se fac nici un fel de ipoteze cu privire la proprietățile nivelelor de vibrație ale stării electronice fundamentale și celei excitate\*.

Formula (27.30) se deduce cu ușurință dacă utilizăm expresiile (27.13) și (27.19) pentru probabilitățile de absorbție și emisie corespunzătoare tranzițiilor dintre nivelele superioare cu energii  $E'_{vibr}$  și cele inferioare cu energii  $E''_{vibr}$ .

În conformitate cu (5.2) și (27.13), puterea de absorbție a moleculelor cu o energie  $E''_{vibr}$  este\*\*

$$U_v^{(abs)} = n'' f''(E''_{vibr}) h\nu B(E'_{vibr}, E''_{vibr}) g'(E'_{vibr}) \rho(\nu), \quad (27.32)$$

unde  $n''$  este numărul moleculelor aflate în starea electronică fundamentală,  $\rho(\nu)$  densitatea de radiație, iar puterea de emisie a moleculelor cu o energie  $E'_{vibr}$ , în conformitate cu (5.2) și (27.19), este\*\*\*

$$U_v^{(em)} = n' f'(E'_{vibr}) h\nu A(E'_{vibr}, E''_{vibr}) g''(E''_{vibr}), \quad (27.33)$$

unde  $n'$  este numărul moleculelor aflate în starea electronică excitată (număr care depinde de modul de excitație).

Pentru raportul dintre  $U_v^{(em)}$  și puterea de absorbție de volum  $a_v = \frac{U_v^{(em)}}{\rho(\nu)}$  (vezi (5.60)) obținem

$$\frac{U_v^{(em)}}{a_v} = \frac{n' f'(E'_{vibr}) A(E'_{vibr}, E''_{vibr}) g''(E''_{vibr})}{n'' f''(E''_{vibr}) B(E'_{vibr}, E''_{vibr}) g'(E'_{vibr})}. \quad (27.34)$$

În conformitate cu formula de bază (4.8) (în care stările nedegenerate avind energiile  $E'_{vibr}$  și  $E''_{vibr}$  le corespund indicii  $i$  și  $k$ ),

$$\frac{A(E'_{vibr}, E''_{vibr})}{B(E'_{vibr}, E''_{vibr})} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}. \quad (27.35)$$

Ținând seama de (27.17) și (27.20) avem

$$\frac{U_v^{(em)}}{a_v} = \frac{n' k' e^{-\frac{E'_{vibr}}{kT}}}{n'' k'' e^{-\frac{E''_{vibr}}{kT}}} \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}. \quad (27.36)$$

Dat fiind că

$$E''_{vibr} + h\nu = h\nu_{el} + E'_{vibr} \quad (27.37)$$

\* Vezi deducerea dată mai jos.

\*\* Luind în (5.2)  $n_k = n'' f''(E''_{vibr})$ , unde  $\int n_k dE''_{vibr} = n''$ , vezi (27.16).

\*\*\* Luind în (5.2)  $n_i = n' f'(E'_{vibr})$ , unde în mod analog  $\int n_i dE'_{vibr} = n'$ .

(vezi fig. 27.6 și formula (27.14)), atunci

$$\frac{e^{-\frac{E'_{vibr}}{kT}}}{e^{-\frac{E''_{vibr}}{kT}}} = e^{\frac{h(\nu_{el} - \nu)}{kT}}. \quad (27.38)$$

Înlocuind  $a_v$ , în conformitate cu (5.67), prin coeficientul de absorbție  $\kappa_v = \frac{a_v}{c}$ , în cele din urmă găsim

$$\frac{U_v^{(em)}}{\kappa_v} = \frac{n' k' 8\pi h}{n'' k'' c^3} \nu^3 e^{\frac{h(\nu_{el} - \nu)}{kT}} = C \nu^3 e^{\frac{h(\nu_{el} - \nu)}{kT}}, \quad (27.39)$$

adică formula (27.30), în care

$$C = \frac{n' k' 8\pi h}{n'' k'' c^3}. \quad (27.40)$$

Este important faptul că, deși am analizat tranziția dintre nivele cu anumite valori ale energiilor  $E'_{vibr}$  și  $E''_{vibr}$ , cu toate acestea relația (27.40) nu depinde de  $E'_{vibr}$  și  $E''_{vibr}$  în parte, ci numai de

$$\nu = \nu_{el} + \frac{E'_{vibr} - E''_{vibr}}{h}.$$

Formula (27.39) poate fi scrisă sub forma

$$\frac{U_v^{(em)}}{\kappa_v} = \frac{n' k'}{n'' k''} e^{\frac{h\nu_{el}}{kT}} \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} e^{-\frac{h\nu}{kT}} = D(T) \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} e^{-\frac{h\nu}{kT}}, \quad (27.41)$$

unde

$$D(T) = \frac{n' k'}{n'' k''} e^{\frac{h\nu_{el}}{kT}}. \quad (27.42)$$

și comparată cu legea lui Kirchhoff. În conformitate cu (5.62), legea lui Kirchhoff pentru mărimile de volum este de forma\*\*

$$\frac{U_v^{(echil.)}}{a_v} = \rho_v, \quad (27.43)$$

unde  $U_v^{(echil.)}$  este puterea de emisie spontană de echilibru, iar  $\rho_v$  densitatea de volum a radiației de echilibru determinată cu ajutorul formulei lui Planck (5.42). Dat fiind că  $h\nu \gg kT$ , pentru  $\rho_v$  se poate lua expresia aproximativă (5.44) (legea lui Wien) și, ținând seama de faptul că  $a_v = c\kappa_v$ , obținem

$$\frac{U_v^{(echil.)}}{\kappa_v} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^2} e^{-\frac{h\nu}{kT}}. \quad (27.44)$$

\* Funcția  $D(T)$  diferă de funcția  $d(T)$  din (27.31) numai printr-un factor constant. În conformitate cu (27.41) și (27.31)  $d'(T) = D(T) \frac{8\pi h}{c^3}$ .

\*\* Aici neglijăm deosebirea dintre  $a'_v$  și  $a_v$ , adică emisia forțată.

Din (27.41) și (27.44) rezultă că

$$U_v^{(em)} = D(T) U_v^{(echil)}, \quad (27.45)$$

adică puterea de luminescență — de emisie de echilibru (vezi p. 172) este proporțională cu puterea de emisie termică de echilibru. Factorul de proporționalitate  $D(T)$  depinde în conformitate cu (27.42), de temperatură și de condițiile de excitare, însă nu depinde de frecvență.

### §. 27.5. RANDAMENTUL CUANTIC ȘI POLARIZAREA FOTOLUMINESCENȚEI MOLECULELOR COMPLEXE

Principală caracteristică a unei molecule complexe și a interacțiunii ei cu mediul în care se găsește este randamentul cuantic al fluorescenței, adică raportul (4.26),  $\beta = \frac{N_{em}}{N_{abs}}$ , dintre numărul  $N_{em}$  al fotonilor emiși și numărul  $N_{abs}$  al fotonilor absorbiți (în (4.26) notăm  $N'_{io} = N_{em}$  și  $N_{io} = N_{abs}$ ). În intervalul de timp dintre momentul absorbției și momentul emisiei, adică în timpul de viață al stării excitate, în molecule se pot produce diferite procese de redistribuție a energiei absorbite (inclusiv dezagregarea moleculei) și un schimb de energie cu mediul înconjurător. Randamentul cuantic depinde de aceste procese.

Pe baza studierii, în cazul soluțiilor, a dependenței randamentului fluorescenței de frecvența radiației excitatoare (a spectrelor de randament, vezi mai sus, p. 998), Vavilov a stabilit legea care a căpătat denumirea de *legea lui Vavilov*: randamentul cuantic al fluorescenței nu depinde de frecvența luminii excitatoare în domeniul Stokes al spectrului de excitare ( $\nu_{exc} > \nu_{em}$ ) și, o dată cu scăderea frecvenței, începe să scadă brusc în domeniul frecvențelor de excitare apropiate de maximul bandei de fluorescență ( $\nu_{exc} \approx \nu_{em}$ ). Afară de aceasta, Vavilov a stabilit (pentru fluorescența soluțiilor) independența duratei stării excitate de frecvența luminii excitatoare; spre deosebire de descreșterea randamentului cu ocazia trecerii în domeniul anti-Stokes de excitare ( $\nu_{exc} < \nu_{em}$ ), durata rămâne constantă și în domeniul anti-Stokes.

Lucrările lui Vavilov privitoare la randamentul și durata luminescenței au fost efectuate începând din 1922. Trimiterile la aceste lucrări, înglobate în volumele I și al II-lea ale operelor alese ale lui Vavilov, cum și la o serie de alte lucrări privind problema în cauză și care confirmă (concluziile lui Vavilov, se pot găsi în articolul de ansamblu al lui Stepanov *Legea lui Vavilov*) [107].

Din legea lui Vavilov rezultă că, independent de valoarea surplusului de energie  $\Delta E = h(\nu_{exc} - \nu_{em})$  în stare excitată ca urmare a proceselor de redistribuție și a transferului de energie, ansamblul moleculelor care au absorbit inițial fotoni se constată a fi la momentele următoare de timp, înaintea actelor de emisie, în aceleași stări inițiale. Acest lucru este confirmat de independența duratei fluorescenței de  $\nu_{exc}$  și, prin urmare, de  $\Delta E$ . Pentru o înțelegere mai profundă a consecințelor legii lui Vavilov și pentru explicarea descreșterii randamentului în domeniul anti-Stokes, este

esențială posibilitatea existenței a două tipuri de extincții: extincție de speța întâi și extincție de speța a doua în sensul lui Vavilov. Dacă, cu ocazia absorbției fotonului energia lui se cheltuiește pentru ionizarea sau disocierea moleculei sau pentru excitarea numai a nivelelor de energie de vibrație- rotație, adică dacă nu are loc o excitare electronică a moleculei (și, prin urmare, o emisie imediată a unor fotoni cu frecvența  $\nu_{em}$ ), are loc o *extincție de speța întâi*. Dacă energia fotonului absorbit se cheltuiește pentru excitarea electronică și are loc dezactivarea stării electronice excitate prin tranziții neradiative, atunci avem de-a face cu o *extincție de speța a doua*. Extincția de speța întâi se desfășoară foarte rapid, într-un interval de timp care nu depășește  $10^{-12} - 10^{-13}$  s, și conduce la aceea că numărul moleculelor pentru care se excită nivelul electronic nu este  $N_{abs}$ , ci  $N_{abs}(1 - \alpha_1)$ , unde  $\alpha_1$  este acea fracțiune de molecule care au suferit o extincție de speța întâi. Extincția de speța întâi nu se resimte asupra legii de extincție și duratei fluorescenței, care sînt determinate de probabilitatea de emisie  $A$  și de probabilitatea de extincție de speța a doua  $C$ , adică de tranzițiile neradiative (vezi § 4.2). Putem utiliza, ca și Vavilov, noțiunea de randament pur de extincție de speța a doua

$$\beta' = \frac{N_{em}}{(1 - \alpha_1) N_{abs}} = \frac{N_{em}}{\alpha_2 N_{abs}} = \frac{\beta}{\alpha_2}, \quad (27.46)$$

unde  $\alpha_2 = 1 - \alpha_1$  este fracțiunea moleculelor pentru care a avut loc excitarea electronică. Admițind pentru  $\beta'$  formulele (4.26) și (4.24), care țin seama de tranzițiile neradiative, obținem

$$\beta = \alpha_2 \beta' = \alpha_2 \frac{A}{A + C} = \alpha_2 \frac{1}{\gamma} = \alpha_2 \frac{\tau'}{\tau}, \quad (27.47)$$

unde  $\tau' = \frac{1}{A + C}$  este timpul de viață al moleculelor excitate, adică durata fluorescenței în cazul existenței unei extincții de speța a doua, iar  $\tau = \frac{1}{A}$  în cazul lipsei acesteia. Relația (27.47) poate fi scrisă sub forma

$$\frac{\beta}{\tau'} = \frac{\alpha_2}{\tau} = \text{const.} \quad (27.48)$$

Dacă se cunoaște  $\tau$ , atunci, măsurînd  $\beta$  și  $\tau'$ , putem determina pe  $\alpha_2$  și, prin urmare, fracțiunea  $\alpha_1 = 1 - \alpha_2$  a moleculelor absorbante care au suferit extincția de speța întâi. În conformitate cu (27.47), pentru extincția de speța a doua, randamentul  $\beta$  și durata fluorescenței  $\tau'$  trebuie să varieze paralel. În felul acesta, formulele (27.47) și (27.48) pot fi utilizate pentru a stabili care fel de extincție are loc. Nu trebuie uitat însă că aceste formule sînt valabile numai dacă probabilitatea  $A$  de emisie spontană rămîne ne-

\* În legătură cu măsurarea duratei, vezi [374].



schimbată, ceea ce, în cazul existenței unei interacțiuni puternice a moleculelor cu mediul înconjurător nu se respectă totdeauna.

În conformitate cu (27.46), din invarianța duratei, în cazul excitației anti-Stokes ( $v_{exo} < v_{em}$ ), rezultă că descreșterea randamentului se produce pe seama micșorării lui  $\alpha_0$ , prin urmare pe seama creșterii lui  $\alpha_1$ , adică a extincției de speța întâi. Din punct de vedere fizic, acest lucru se poate înțelege ținând seama de faptul că excitarea fluorescenței anti-Stokes se face de pe nivele de vibrație înalte ale stării electronice fundamentale. În cazul unei rezerve mari de energie de vibrație poate crește considerabil extincția de speța a doua. Menționăm că problema privind cauzele descreșterii randamentului în cazul excitației anti-Stokes nu este nici pe departe lămurită și constituie astăzi un subiect de discuție.

Trebuie subliniat că legea lui Vavilov este valabilă pentru fluorescența moleculelor în sisteme condensate. În vapori rarefiați, când în timpul de viață al stărilor excitate moleculele nu reușesc să cedeze energia de vibrație excedentară altor molecule, randamentul cuantic al fluorescenței mai întâi crește cu micșorarea frecvenței și de-abia după aceea începe să scadă. Creșterea randamentului a fost explicată de către Neporent (care a stabilit și a cercetat legea menționată ([377], [386]) prin micșorarea probabilității trecerii neradiative a energiei electronice de excitare în cea de vibrație o dată cu micșorarea lui  $v_{exo}$ , adică a rezervei de energie de vibrație a stării electronice excitate.

Să analizăm acum o altă caracteristică foarte importantă a unei molecule complexe: polarizarea fluorescenței, care, ca și randamentul, depinde de proprietățile moleculei și de interacțiunea ei cu mediul.

Polarizarea, în spectrele electronice ale moleculelor, este legată de faptul că, în acestea fiecărei tranziții îi corespund valori bine determinate ale componentelor momentului de dipol, magnetic sau de cvadripol (vezi § 4.3 și § 4.4):

$$\left. \begin{array}{l} \text{momentul} \\ \text{de dipol} \\ \text{al tranziției } P_{ik} \\ (P_{\lambda})_{ik} \\ (P_x)_{ik}, (P_y)_{ik}, (P_z)_{ik} \\ \hline \text{momentul} \\ \text{magnetic} \\ \text{al tranziției } \mu_{ik} \\ (\mu_{\lambda})_{ik} \\ (\mu_x)_{ik}, (\mu_y)_{ik}, (\mu_z)_{ik} \\ \hline \text{momentul} \\ \text{de cvadripol} \\ \text{al tranziției } Q_{ik} \\ (Q_{\lambda\mu})_{ik} \\ (Q_{xx})_{ik}, (Q_{yy})_{ik}, (Q_{zz})_{ik} \\ (Q_{yx})_{ik}, (Q_{xz})_{ik}, (Q_{xy})_{ik} \end{array} \right\} \quad (27.49)$$

Pentru molecule, componentele de mai sus se iau într-un sistem de coordonate solidar legat cu molecula. În conformitate cu reprezentările intuitive, fiecărei tranziții electronice îi corespund oscilatori orientați într-un anumit mod: cel electric pentru tranzițiile de dipol (vezi p. 109) și cel magnetic pentru tranzițiile magnetice (vezi p. 114) sau perechi de oscilatori pentru tranzițiile de cvadripol (vezi p. 117). Asemenea *emițători elementari* caracterizează tranziția electronică.

Proprietățile emițătorilor elementari, ca și analiza amănunțită a distribuției spațiale a radiației și a tabloului de interferență ce se obține,

au fost studiate de către Vavilov (vezi în particular lucrarea lui cu privire la microstructura luminii [2]).

În cazul moleculelor care se bucură de simetrie, cu ocazia tranzițiilor dintre nivelele electronice cu tipuri date de simetrie, orientarea oscilatorilor respectivi în raport cu molecula este parțial sau total determinată de regulile de selecție și poate fi găsită cu ajutorul tabelelor 22.1—22.11. Dacă, de exemplu, în cazul unei molecule cu o axă de simetrie preferențială, pentru un tip dat de tranziție componenta  $P_z$  a momentului de dipol este diferită de zero, aceasta înseamnă că asemenea tranziții se caracterizează prin dipolul electric orientat după axa  $z$ .

În principiu, polarizarea poate fi urmărită atât pentru spectrele electronice de emisie, cât și pentru spectrele electronice de absorbție. În ultimul caz, însă, ca și în cazul spectrelor de vibrație în absorbție din infraroșu, lăsând să treacă prin substanța de cercetat, formată din molecule orientate după voie, o radiație polarizată în moduri diferite, absorbția nu depinde de polarizarea acestei radiații (vezi p. 823).

Dacă moleculele sînt orientate într-un anumit mod, atunci putem pune în evidență și cerceta *dicroismul* — dependența absorbției radiației ce străbate substanța de polarizarea acestei radiații. Asemenea cercetări pentru moleculele de coloranți adsorbiți pe pelicle transparente de polimeri, supuse unei înținderi apreciabile, au fost efectuate de către Smirnov [384].

Pentru spectrele de emisie excitate pe cale optică, adică pentru spectrele de fotoluminescență, radiația este polarizată (de asemenea și în cazul extrem de important al moleculelor orientate liber), ca și în cazul efectului Raman. După o direcție care formează un anumit unghi cu direcția radiației excitatoare se obține o anumită polarizare a luminescenței. Cercetările de polarizare a luminescenței (luminescență polarizată) sînt cele care permit să se obțină datele cele mai importante cu privire la momentele de dipol, magnetice și de cvadripol ale tranzițiilor electronice din molecule complicate și să se stabilească legătura dintre proprietățile acestor momente și structura moleculelor studiate.

Importanța studiului luminescenței polarizate a moleculelor complicate a fost arătată de către Vavilov. Cercetări fundamentale de luminescență polarizată a moleculelor și cristalelor aparțin lui Feofilov [108], în lucrările cărui se poate găsi o expunere amănunțită a problemelor tratate foarte pe scurt în cele ce urmează.

Vom analiza numai unele probleme privitoare la polarizarea luminescenței moleculelor.

De obicei polarizarea luminescenței se caracterizează prin gradul de polarizare. Să presupunem că radiația excitatoare se propagă de-a lungul axei  $\eta$  (fig. 27.11), iar observarea luminescenței se face după o direcție situată în planul  $\xi\eta$  și care formează un unghi  $\chi$  cu direcția  $\eta$ . Prin grad de polarizare se înțelege raportul

$$P_{\beta} = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}} = \frac{1 - \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}}}{1 + \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}}}, \quad (27.50)$$

unde  $I_{\parallel}$  este intensitatea componentei vibrațiilor luminoase paralelă cu axa  $\zeta$ , iar  $I_{\perp}$  intensitatea componentei perpendiculare pe axa  $\zeta$ . Gradul de polarizare depinde de unghiul  $\chi$  și de unghiul  $\beta$  dintre direcția vibrațiilor luminoase excitatoare (în cazul vibrațiilor liniar polarizate) și axa  $\zeta$ . În cazul  $\beta = 0$  și  $\chi = \frac{\pi}{2}$ , adică atunci când pentru lumina excitatoare vibrațiile

se efectuează de-a lungul axei  $\zeta$ , iar observarea luminescenței se face după o direcție perpendiculară, adică după axa  $\xi$ , obținem tabloul reprezentat în figura 27.12\*.

Atunci

$$P = \frac{I_{\zeta} - I_{\eta}}{I_{\zeta} + I_{\eta}} = \frac{1 - \frac{I_{\eta}}{I_{\zeta}}}{1 + \frac{I_{\eta}}{I_{\zeta}}} \quad (27.51)$$

Polarizarea luminescenței în cazul unor unghiuri  $\chi$  și  $\beta$  date depinde de faptul care emițător elementar absoarbe și care emițător elementar emite lumină, cum și de faptul care este orientarea relativă în moleculă a emițătorului care absoarbe lumina

excitatoare și a emițătorului care emite radiația de luminescență. Pentru radiația de dipol, această orientare relativă este determinată de unghiul dintre oscilatorul absorbant și cel emițător. Dacă se excită direct nivelul electronic, care este inițial pentru tranziția din emisie, atunci emițătorul elementar este același atât în absorbție, cât și în emisie. În acest caz, pentru radiația de dipol, oscilatorii emițători și absorbanti sunt identici și gradul de polarizare al luminescenței pentru molecule orientate liber este (pentru  $\beta = 0$  și  $\chi = \frac{\pi}{2}$ )

$$P_0 = \frac{1}{2} = 50\% \quad (27.52)$$

Rezultatul de mai sus se obține în felul următor. Dacă amplitudinea vibrațiilor luminii incidente este  $a_{\zeta}$ , atunci amplitudinea  $b$  a vibrațiilor oscilatorului excitate de această lumină,

\* Figura 27.12 este analogă cu figura 23.3 (p. 824). Gradul de polarizare se poate ușor lega de gradul de depolarizare  $\rho = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}} = \frac{I_{\eta}}{I_{\zeta}}$  definit acolo:

$$P = \frac{1 - \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}}}{1 + \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}}} = \frac{1 - \rho}{1 + \rho}$$

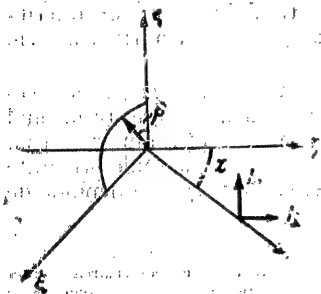


Fig. 27.11. — Polarizarea luminescenței în cazul general.

orientat sub un unghi  $\theta$  față de axa  $\zeta$  (vezi fig. 27.12), este proporțională cu  $a_{\zeta} \cos \theta$ . Descompunând vibrațiile oscilatorului după axele  $\zeta$  și  $\eta$ , obținem amplitudinile  $b_{\zeta} = b \cos(l, \zeta)$  și  $b_{\eta} = b \sin(l, \eta)$ , unde  $l$  este direcția oscilatorului. Cum  $\cos(l, \zeta) = \cos \theta$ , iar  $\cos(l, \eta) = \sin \theta \sin \varphi$ , aceste amplitudini sunt proporționale cu  $\cos^2 \theta$  și  $\cos \theta \sin \theta \sin \varphi$ . Pentru luminescență, intensitățile  $I_{\parallel} = I_{\zeta}$  și  $I_{\perp} = I_{\eta}$  ale componentelor vibrațiilor luminoase sunt proporționale cu  $b_{\zeta}^2$  și  $b_{\eta}^2$ , prin urmare proporționale cu  $\cos^2 \theta$  și, respectiv,  $\cos^2 \theta \sin^2 \theta \sin^2 \varphi$ . Mediarea după toate orientările la fel de probabile ale oscilatorului, solidar legat de moleculă, dă valori medii, proporționale cu  $\int \cos^4 \theta \sin \theta d\theta d\varphi$  și  $\int \cos^2 \theta \sin^2 \theta \sin^2 \varphi \sin \theta d\theta d\varphi$ , și în cele din urmă

$$\frac{I_{\eta}}{I_{\zeta}} = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}} = \frac{\int \cos^2 \theta \sin^2 \theta \sin^2 \varphi \sin \theta d\theta d\varphi}{\int \cos^4 \theta \sin \theta d\theta d\varphi} \quad (27.53)$$

O integrare elementară pentru raportul  $I_{\eta}/I_{\zeta}$  dă o valoare egală cu  $1/3$ , de unde și rezultă egalitatea (27.52) pentru  $P_0$ .

Studiul fluorescenței polarizate permite să se rezolve trei genuri de probleme.

În primul rând, găsim *diagramele de polarizare* care dau o distribuție spațială a polarizării luminescenței, putem determina natura emițătorilor elementari, deci stabili dacă aceștia sunt dipoli electrici sau magnetici sau cvadripoli. Asemenea diagramă de polarizare pentru dependența gradului de polarizare de unghiul  $\chi$ , pentru un unghi  $\beta$  dat, de obicei pentru  $\beta = 0$  și  $\beta = \frac{\pi}{2}$  și pentru dependența gradului de polarizare de unghiul  $\beta$ , pentru un unghi  $\chi$  dat, de obicei pentru  $\chi = 0$  și  $\chi = \frac{\pi}{2}$  (vezi fig. 27.11), pot fi calculate pentru diverse combinații de emițători elementari absorbanti și emițători cu diverse orientări relative. Se obțin diagrame de polarizare foarte diferite. Într-o serie de cazuri, calculate de Vavilov [382], ele sunt arătate în figura 27.13 (în această figură unghiul  $\eta$  corespunde unghiului  $\rho$  în notația noastră).

În al doilea rând, studiind *spectrele de polarizare* (vezi mai sus p. 998) — curbele care dau dependența valorilor gradului de polarizare a luminescenței de frecvența luminii excitatoare — putem găsi orientarea relativă a emițătorilor elementari pentru emisie și absorbție. În cazul excitației în diverse bande de absorbție se pot obține și valori diferite ale gradului de polarizare, printre care și cele negative. Ultimul caz are loc în particular pentru radiația de dipol, cind oscilatorul emițător este perpendicular pe cel absorbant.

În al treilea rând, măsurind *valorile extreme ale gradului de polarizare* observate în dreptul maximului spectrului de polarizare (în cazul eliminării

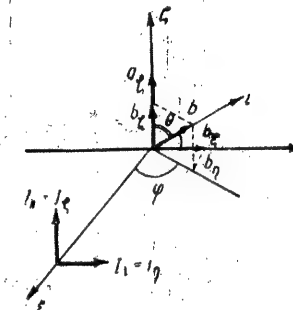


Fig. 27.12. — Polarizarea luminescenței în cazul în care observarea se face după direcție transversală ( $\chi = \pi/2$ ).

depolarizării condiționate de diverși factori, nelegați în mod direct de structura moleculei), putem trage anumite concluzii cu privire la simetria moleculei. Se poate arăta, de exemplu, că pentru o moleculă plană cu o axă de simetrie perpendiculară, de ordinul  $n \geq 3$ , gradul de polarizare

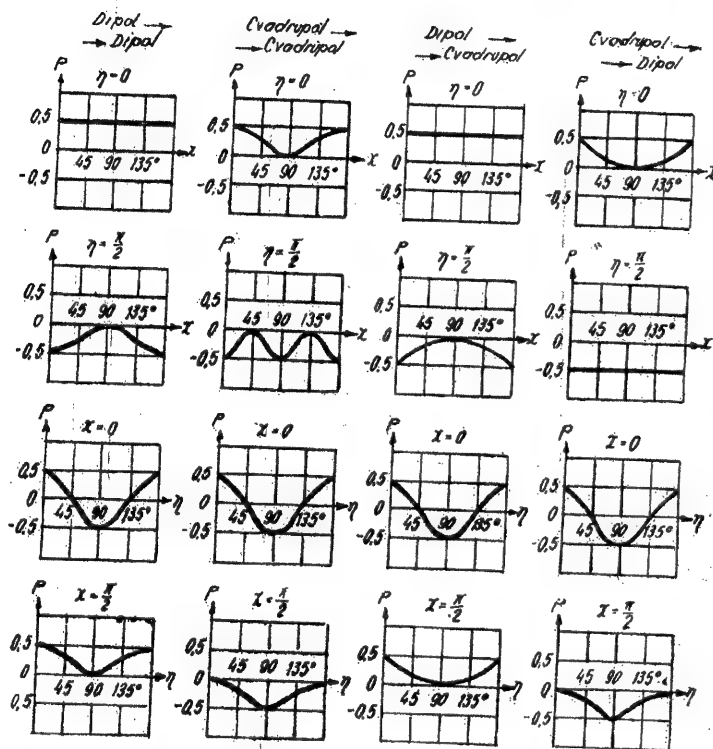


Fig. 27.13. — Diagrame de polarizare.

limită nu trece de 1/7, în timp ce pentru moleculele plane cu o simetrie mai joasă și care nu au o asemenea axă gradul de polarizare limită poate fi egal cu 1/2 [383]. Valorile gradului de polarizare mai mici de 1/7 se observă în cazul benzenului, care se bucură de simetria  $D_{6h}$ , și pentru o serie de derivați ai acestuia, pentru care absorbția și luminescența, ca și la benzen, sînt determinate de tranziții legate de excitarea electronilor nelocalizați din inelul benzenic. Pentru benzen  $C_6H_6$ ,  $P_0 = 7,7\%$ , pentru toluen,  $C_6H_5CH_3$ ,  $P_0 = 5,8\%$ , pentru mezitilen,  $C_6H_3(CH_3)_3$ ,  $P_0 = 8,75\%$ .

O mare importanță prezintă cercetările de polarizare a fluorescenței soluțiilor. În afară de frecvența luminii excitatoare, gradul de polarizare depinde de timpul de viață al stării excitate  $\tau$ , de viscozitatea mediului  $\eta$ , de temperatura absolută  $T$ , de concentrația moleculelor și se pot stabili o serie de relații care leagă aceste mărimi. Ne vom limita la indicarea formulei lui Perrin [387], care leagă gradul de polarizare  $P$  de  $\tau$ ,  $\eta$  și  $T$ . Ea este de forma

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{P_0} + \left( \frac{1}{P_0} - \frac{1}{3} \right) \tau \frac{RT}{v\eta}, \quad (27.54)$$

unde  $R$  este constanta gazelor,  $v$  volumul molecular al moleculelor emițătoare, iar  $P$  valoarea-limită a polarizării, corespunzătoare la  $\eta = \infty$ .

# ANEXE

Tabla numerelor de undă, corespunzătoare energilor exprimate în electron volți

eV	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,0	0	81	161	242	323	403	484	565	645	726
0,1	807	887	968	1 049	1 129	1 210	1 291	1 371	1 452	1 533
0,2	1 613	1 694	1 775	1 855	1 936	2 017	2 097	2 178	2 258	2 339
0,3	2 420	2 500	2 581	2 662	2 742	2 823	2 904	2 984	3 065	3 146
0,4	3 226	3 307	3 388	3 468	3 549	3 630	3 710	3 791	3 872	3 952
0,5	4 033	4 114	4 194	4 275	4 356	4 436	4 517	4 598	4 678	4 759
0,6	4 840	4 920	5 001	5 082	5 162	5 243	5 324	5 404	5 485	5 566
0,7	5 646	5 727	5 808	5 888	5 969	6 050	6 130	6 211	6 291	6 372
0,8	6 453	6 533	6 614	6 695	6 775	6 856	6 937	7 017	7 098	7 179
0,9	7 259	7 340	7 421	7 501	7 582	7 663	7 743	7 824	7 905	7 985
1,0	8 066	8 147	8 227	8 308	8 389	8 469	8 550	8 631	8 711	8 792
1,1	8 873	8 953	9 034	9 115	9 195	9 276	9 357	9 437	9 518	9 599
1,2	9 679	9 760	9 841	9 921	10 002	10 083	10 163	10 244	10 324	10 405
1,3	10 486	10 566	10 647	10 728	10 808	10 889	10 970	11 050	11 131	11 212
1,4	11 292	11 373	11 454	11 534	11 615	11 696	11 776	11 857	11 938	12 018
1,5	12 099	12 180	12 260	12 341	12 422	12 502	12 583	12 664	12 744	12 825
1,6	12 906	12 986	13 067	13 148	13 228	13 309	13 390	13 470	13 551	13 632
1,7	13 712	13 793	13 874	13 954	14 035	14 116	14 196	14 277	14 357	14 438
1,8	14 519	14 599	14 680	14 761	14 841	14 922	15 003	15 083	15 164	15 245
1,9	15 325	15 406	15 487	15 567	15 648	15 729	15 819	15 899	15 979	16 061
2,0	16 132	16 213	16 293	16 374	16 455	16 535	16 616	16 697	16 777	16 858
2,1	16 939	17 019	17 100	17 181	17 261	17 342	17 423	17 503	17 584	17 665
2,2	17 745	17 826	17 907	17 987	18 068	18 149	18 229	18 310	18 390	18 471
2,3	18 552	18 632	18 713	18 794	18 874	18 955	19 036	19 116	19 197	19 278
2,4	19 358	19 439	19 520	19 600	19 681	19 762	19 842	19 923	20 004	20 084
2,5	20 165	20 246	20 326	20 407	20 488	20 568	20 649	20 730	20 810	20 891
2,6	20 972	21 052	21 133	21 214	21 294	21 375	21 456	21 536	21 617	21 698
2,7	21 778	21 859	21 940	22 020	22 101	22 182	22 262	22 343	22 423	22 504
2,8	22 585	22 665	22 746	22 827	22 907	22 988	23 069	23 149	23 230	23 311
2,9	23 391	23 472	23 553	23 633	23 714	23 795	23 875	23 956	24 037	24 117

Continuare

eV	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
3,0	24 198	24 279	24 359	24 440	24 521	24 601	24 682	24 763	24 843	24 924
3,1	25 005	25 085	25 166	25 247	25 327	25 408	25 489	25 569	25 650	25 731
3,2	25 811	25 892	25 973	26 053	26 134	26 215	26 295	26 376	26 456	26 537
3,3	26 618	26 698	26 779	26 860	26 940	27 021	27 102	27 182	27 263	27 344
3,4	27 424	27 505	27 586	27 666	27 747	27 828	27 908	27 989	28 070	28 150
3,5	28 231	28 312	28 392	28 473	28 554	28 634	28 715	28 796	28 876	28 957
3,6	29 038	29 118	29 199	29 280	29 360	29 441	29 522	29 602	29 683	29 764
3,7	29 844	29 925	30 006	30 086	30 167	30 248	30 328	30 409	30 489	30 570
3,8	30 651	30 731	30 812	30 893	30 973	31 054	31 135	31 215	31 296	31 377
3,9	31 457	31 538	31 619	31 699	31 780	31 861	31 941	32 022	32 103	32 183
4,0	32 264	32 345	32 425	32 506	32 587	32 667	32 748	32 829	32 909	32 990
4,1	33 071	33 151	33 232	33 313	33 393	33 474	33 555	33 635	33 716	33 797
4,2	33 877	33 958	34 039	34 119	34 200	34 281	34 361	34 442	34 522	34 604
4,3	34 684	34 764	34 845	34 926	35 006	35 087	35 168	35 248	35 329	35 410
4,4	35 490	35 571	35 652	35 732	35 813	35 894	35 974	36 055	36 136	36 216
4,5	36 297	36 378	36 458	36 539	36 620	36 700	36 781	36 862	36 942	37 023
4,6	37 104	37 184	37 265	37 346	37 426	37 507	37 588	37 668	37 749	37 830
4,7	37 910	37 991	38 072	38 152	38 233	38 314	38 394	38 475	38 555	38 636
4,8	38 717	38 797	38 878	38 959	39 039	39 120	39 201	39 281	39 362	39 443
4,9	39 523	39 604	39 685	39 765	39 846	39 927	40 007	40 088	40 169	40 249
5,0	40 330	40 411	40 491	40 572	40 653	40 733	40 814	40 894	40 975	41 056
5,1	41 137	41 217	41 298	41 379	41 459	41 540	41 621	41 701	41 782	41 863
5,2	41 943	42 024	42 105	42 185	42 266	42 347	42 427	42 508	42 588	42 669
5,3	42 750	42 830	42 911	42 992	43 072	43 153	43 234	43 314	43 395	43 476
5,4	43 556	43 637	43 718	43 798	43 879	43 960	44 040	44 121	44 202	44 282
5,5	44 363	44 444	44 524	44 605	44 686	44 766	44 847	44 928	45 008	45 089
5,6	45 170	45 250	45 331	45 412	45 492	45 573	45 654	45 734	45 815	45 896
5,7	45 976	46 057	46 138	46 218	46 299	46 380	46 460	46 541	46 621	46 702
5,8	46 783	46 863	46 944	47 025	47 105	47 186	47 267	47 347	47 428	47 509
5,9	47 489	47 670	47 751	47 831	47 912	47 993	48 073	48 154	48 235	48 315
6,0	48 396	48 477	48 557	48 638	48 719	48 799	48 880	48 961	49 041	49 122
6,1	49 203	49 283	49 364	49 445	49 525	49 606	49 687	49 767	49 848	49 929
6,2	50 009	50 090	50 171	50 251	50 332	50 413	50 493	50 574	50 654	50 735
6,3	50 816	50 896	50 977	51 058	51 138	51 219	51 300	51 380	51 461	51 542
6,4	51 622	51 703	51 784	51 864	51 945	52 026	52 106	52 187	52 268	52 348
6,5	52 429	52 510	52 590	52 671	52 752	52 832	52 913	52 994	53 074	53 155
6,6	53 236	53 316	53 397	53 478	53 558	53 639	53 720	53 800	53 881	53 962
6,7	54 042	54 123	54 204	54 284	54 365	54 446	54 526	54 607	54 687	54 768
6,8	54 849	54 929	55 010	55 091	55 171	55 252	55 333	55 413	55 494	55 575
6,9	55 655	55 736	55 817	55 897	55 978	56 059	56 139	56 220	56 301	56 381
7,0	56 462	56 543	56 623	56 704	56 785	56 865	56 946	57 027	57 107	57 188
7,1	57 269	57 349	57 430	57 511	57 591	57 672	57 753	57 835	57 914	57 995
7,2	58 075	58 156	58 237	58 317	58 398	58 479	58 559	58 640	58 720	58 801
7,3	58 882	58 962	59 043	59 124	59 204	59 285	59 366	59 446	59 527	59 608
7,4	59 688	59 769	59 850	59 930	60 011	60 092	60 172	60 253	60 334	60 414



Continuare

eV	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
7,5	60 495	60 576	60 656	60 737	60 818	60 898	60 979	61 060	61 140	61 221
7,6	61 302	61 382	61 463	61 544	61 624	61 705	61 786	61 866	61 947	62 028
7,7	62 108	62 189	62 270	62 350	62 431	62 512	62 592	62 673	62 753	62 834
7,8	62 915	62 995	63 076	63 157	63 237	63 318	63 399	63 479	63 560	63 641
7,9	63 721	63 802	63 883	63 963	64 044	64 125	64 205	64 286	64 367	64 447
8,0	64 528	64 609	64 689	64 770	64 851	64 931	65 012	65 093	65 173	65 254
8,1	65 335	65 415	65 496	65 577	65 657	65 738	65 819	65 899	65 980	66 061
8,2	66 141	66 222	66 303	66 383	66 464	66 545	66 625	66 706	66 786	66 867
8,3	66 948	67 028	67 109	67 190	67 270	67 351	67 432	67 512	67 593	67 674
8,4	67 754	67 835	67 916	67 996	68 077	68 158	68 238	68 319	68 400	68 480
8,5	68 561	68 642	68 722	68 803	68 884	68 964	69 045	69 126	69 206	69 287
8,6	69 368	69 448	69 529	69 610	69 690	69 771	69 852	69 932	70 013	70 094
8,7	70 174	70 255	70 336	70 416	70 497	70 578	70 658	70 739	70 819	70 900
8,8	70 981	71 061	71 142	71 223	71 303	71 384	71 465	71 545	71 626	71 707
8,9	71 787	71 868	71 949	72 029	72 110	72 191	72 271	72 352	72 433	72 513
9,0	72 594	72 675	72 755	72 836	72 917	72 997	73 078	73 159	73 239	73 320
9,1	73 041	73 121	73 202	73 283	73 363	73 444	73 524	73 605	73 686	73 766
9,2	74 207	74 288	74 369	74 449	74 530	74 611	74 691	74 772	74 852	74 933
9,3	75 014	75 094	75 175	75 256	75 336	75 417	75 498	75 578	75 659	75 740
9,4	75 820	75 901	75 982	76 062	76 143	76 224	76 304	76 385	76 466	76 546
9,5	76 627	76 708	76 788	76 869	76 950	77 030	77 111	77 129	77 272	77 353
9,6	77 434	77 514	77 595	77 676	77 756	77 837	77 918	77 998	78 079	78 160
9,7	78 240	78 321	78 402	78 482	78 563	78 644	78 724	78 805	78 885	78 966
9,8	79 047	79 127	79 208	79 289	79 369	79 450	79 531	79 611	79 692	79 773
9,9	79 853	79 934	80 015	80 095	80 176	80 257	80 337	80 418	80 499	80 579
10,0	80 660									

Obs.: Tabela este calculată utilizând factorul de transformare  $1\text{ eV} = 8066,0\text{ cm}^{-1}$ , adică  $1\text{ cm}^{-1} = 1,23977 \cdot 10^{-4}\text{ eV}$  (vezi tab. I.1, pag. 20); în tabelele nivelelor de energie (122) a fost utilizat factorul de transformare  $1\text{ cm}^{-1} = 1,23950 \cdot 10^{-4}\text{ eV}$ , și, ca urmare, valorile energiei (în eV) sînt cu 0,02% mai mici.

## BIBLIOGRAFIE

## I. MONOGRAFII, MĂNUALE ȘI ARTICOLE DE ANSAMBLU

## a) Chestiuni generale de optică

1. И. Ньютон, Лекции по оптике, изд. АН СССР, 1946; Оптика, Гостехиздат, 1954.
2. С. И. Вавилов, Микроструктура света, изд. АН СССР, 1950; vezi de asemenea Собр. соч., т. II.
3. Р. Буд, Физическая оптика, ОНТИ, 1936; Г.С. Ландсберг, Оптика, Гостехиздат, 1957.
4. М. В. Волькенштейн, Молекулярная оптика, Гостехиздат, 1951.
5. Ш. Фабри, Общее введение в фотометрию, ГТТИ, 1934.

## b) Spectroscopie atomică și chestiuni conexe

6. N. Bohr, Atom, Encyclop. Britt., vol. 2 (ediția 1928 și următoarele).
7. С. Э. Фриш, Атомные спектры, ГТТИ, 1933.
8. А. Н. Теренин, Введение в спектроскопию, Кубуч, 1933.
9. В. Н. Кондратьев, Структура атомов и молекул, Физматгиз, 1959.
10. А. Зоммерфельд, Строение атома и спектры, т. 1, Гостехиздат, 1956 (prima ediție germană: A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 1919).
11. Г. Герцберг, Атомные спектры и строение атомов, ИЛ, 1948 (există o a doua ediție engleză: G. Herzberg, Spectra of Diatomic Molecules, 2ed., 1950).
12. F. Hund, Linienspektren und Periodisches System der Elemente, 1927.
13. H. White, Introduction to Atomic Spectra, 1934.
14. Е. Кондон, Р. Шортли, Теория атомных спектров, ИЛ, 1949.
15. М. А. Ельяшевич, Спектры редких земель, Гостехиздат, 1953.
16. W. Grotrian, Graphische Darstellung der Spektren von Atomen mit ein, zwei und drei Valenzelektronen, 1928.
17. E. Back, A. Landé, Zeeman-Effekt und Multiplettstruktur der Spektrallinien, 1925; E. Back, Zeeman-Effekt, Handb. d. Exper. Phys., Band 22, 1, 1929; J. Van der Bosch, Zeeman-Effekt, Handb. d. Phys., Band 28, 296, 1957.
18. В. Н. Колесников, Л. В. Лесков, Вероятность оптических переходов для атомов и двухатомных молекул, УФН 65, 3, 1958.
19. Л. А. Борисоглебский, Запрещенные линии в атомных спектрах, УФН 66, 603, 1958.
20. И. Б. Боровский, Физические основы рентгеноспектральных исследований, изд. МГУ, 1956.
21. Э. В. Вайнштейн, Рентгеновские спектры атомов в молекулах химических соединений и в сплавах, изд. АН СССР, 1956.
22. А. Митчелл, М. Земацский, Резонансное излучение и возбужденные атомы, ОНТИ, 1937.

23. С. Э. Фриш, Роль эффективных сечений атомов при возбуждении спектров, УФН 67, 461, 1957.
24. И. И. Соболевман, О теории ширины атомных спектральных линий, УФН 54, 551, 1954.
- 24a. G. Traving, Über die Theorie der Druckverbreiterung von Spektrallinien, 1960.
- 24b. H. Margenau, M. Lewis, Structure of Spectral Lines from Plasma, Rev. Mod. Phys. 37, 569, 1959.
25. Ш. Чен, М. Такео, Уширение и сдвиг спектральных линий, создаваемые посторонними газами, УФН 66, 391, 1958.
26. R. Breda, Line Shape, Rev. Mod. Phys. 29, 94, 1957.
27. М. Геллерт-Майер, И. Йенсен, Элементарная теория ядерных оболочек, ИЛ, 1958.
28. E. Feenberg, Shell Theory of the Nucleus, 1955.
29. Обобщенная модель ядра. Современные проблемы физики, ИЛ, № 9, 1955; № 2, 1956.
30. Н. Рамзей, Моменты и статистика ядер (din cartea: „Экспериментальная ядерная физика”, sub red. Э. Серге, т. 1, pag. 299, ИЛ, 1955).
31. Я. Г. Дорфман, Магнитные свойства атомного ядра, Гостехиздат, 1948.
32. Г. Копферман, Ядерные моменты, ИЛ, 1960.
33. B. Blin-Stoyle, Theories of Nuclear Moments, 1957 (monografie); Theories of Nuclear Moments, Rev. Mod. Phys. 28, 75, 1956 (article de ansamblu).
34. С. Э. Фриш, Спектроскопическое определение ядерных моментов, Гостехиздат, 1948.
35. А. Р. Стриганов, Ю. П. Донцов, Изотропический эффект в атомных спектрах, УФН 53, 315, 1955.
36. В. Е. Аркадьев, О магнитной спектроскопии и радиоспектроскопии атомного ядра, УФН 44, 80, 1951.
37. Э. Эндрью, Ядерный магнитный резонанс, ИЛ, 1957.
38. А. Леше, Ядерная индукция, ИЛ, 1961.
39. P. Grivet, La résonance paramagnétique nucléaire, 1955.
40. Д. Инграм, Спектроскопия на высоких и сверхвысоких частотах, ИЛ, 1959.
41. М. А. Ельяшевич, Современное состояние радиоспектроскопии, УФН 54, 513, 1954.
42. Н. Рамзей, Молекулярные пучки, ИЛ, 1960.
43. P. Kusch, Atomic and Molecular Beam Spectroscopy, Handb. d. Phys., Band 37/1, 1, 1959.
44. П. Гомбаш, Статистическая теория атома и её применения, ИЛ, 1951.
45. М. И. Подгорецкий, Мезоатомы, УФН 51, 253, 1953; Д. Д. Иващенко, Г. Е. Пустовалов, Мезоатомы, УФН 61, 27, 1957; D. West, Mesonic Atoms, Rep. Progr. Phys. 21, 271, 1958.

## c) Spectroscopie moleculară și chestiuni conexe

46. Г. Герцберг, Спектры и строение двухатомных молекул, ИЛ, 1949 (a doua ediție engleză: G. Herzberg, Spectra of Diatomic Molecules, 1950).
47. Р. Крониг, Полосатые спектры и строение молекул, ГНТИУ, 1935.
48. H. Sponer, Molekülspektren und ihre Anwendung auf Chemische Probleme, Band 1, 1935; Band 2, 1936.
- 48a. S. Penner, Quantitative Molecular Spectroscopy and Gas Emissivities, 1959.
49. E. Teller: Theorie der langwelligen Molekülspektren, Handb. u. Jahrb. d. Chem. Phys., Band 9/II, 43, 1934.
50. R. Mulliken, Interpretation of Band Spectra, Rev. of Mod. Phys. 2, 60, 1930 (part I); 3, 89, 1931 (part II); 4, 1, 1932 (part III).
51. К. В. Никольский, Квантовая механика молекулы, ГТТИ, 1934.
52. O. W. Richardson, Molecular Hydrogen and its Spectrum, 1934.
53. Г. Герцберг, Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, ИЛ, 1949.

54. H. Nielsen, Vibration-Rotation Energies of Molecules, Rev. Mod. Phys. 23, 90, 1951; The Vibration-Rotation Energies of Molecules and their Spectra in the Infrared, Handb. d. Phys., Band 37/1, 173, 1959.
55. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, т. 1 și 2, Гостехиздат, 1949.
- 55a. Л. С. Маянц, Теория и расчёт колебаний молекул, изд. АН СССР, 1960.
56. М. А. Ельяшевич, Механика колебаний молекул, УФН 28, 482, 1946.
57. Е. Вильсон, Д. Дешиус, П. Кросс, Теория колебательных спектров молекул, ИЛ, 1960.
58. Ta-You-Wu, Vibrational Spectra and Structure of Polyatomic Molecules, 1939.
59. G. Rosenthal, G. Murphy, Group Theory and the Vibrations of Polyatomic Molecules, Rev. Mod. Phys. 8, 317, 1936.
60. Г. Плачек, Рэлеевское рассеяние и раман-эффект, ОНТИ, 1935.
61. К. Кольрауш, Спектры комбинационного рассеяния, ИЛ, 1952.
62. Mizushima, Raman-Effect, Handb. d. Phys., Band 26, 171, 1958.
63. Г. С. Ландсберг, П. А. Бажулиц, М. М. Сушинский, Основные параметры спектров комбинационного рассеяния углеводородов, изд. АН СССР, 1956.
64. М. М. Сушинский, Применение комбинационного рассеяния света к исследованию состава и строения вещества, УФН 63, 301, 1957.
65. М. М. Сушинский, Применение вращательных спектров комбинационного рассеяния для определения структурных параметров молекул, УФН 65, 441, 1958.
66. К. Шефер и Ф. Матосси, Инфракрасные спектры, ОНТИ, 1935.
67. Ж. Леконт, Инфракрасные спектры, ИЛ, 1958; J. Lecompte, Spectroscopie dans l'infrarouge, Handb. d. Phys., Band 26, 244, 1958.
68. Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, ИЛ, 1957.
69. М. Стренберг, Радиоспектроскопия, ИЛ, 1956.
70. С. Таунс, А. Шавлов, Радиоспектроскопия, ИЛ, 1959.
71. В. Горди, В. Смит, Р. Трамбуло, Радиоспектроскопия, ИЛ, 1955.
72. S. Brownstein, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance and Molecular Structure, Chem. Rev. 59, 463, 1959.
73. J. Wertz, Nuclear and Electronic Spin Magnetic Resonance, Chem. Rev. 55, 829, 1955.
74. У. Орвилл-Томас, Ядерное квадрупольное взаимодействие и химическая связь, Успехи химии 27, 731, 1958.
75. С. А. Альтшулер, Б. М. Козырев, Электронный парамагнитный резонанс, Физматгиз, 1960.
76. М. В. Волькенштейн, Строение и физические свойства молекул, изд. АН СССР, 1955.
77. Г. Стюарт, Структура молекул, ГНТИУ, 1937.
78. С. Мидзусима, Строение молекул и внутреннее вращение, ИЛ, 1957.
79. А. Фаркас, Орто-водород, пара-водород и тяжёлый водород, ОНТИ, 1936.
80. О. А. Реутов, Теоретические проблемы органической химии, изд. МГУ, 1956.
81. В. Хюккель, Теоретические основы органической химии, т. 1, ИЛ, 1955; Т. И. Темникова, Курс теоретических основ органической химии, Госхимиздат, 1959.
82. М. Г. Веселов, Элементарная квантовая механика атомов и молекул, Гостехиздат, 1955.
83. Состояние теории химического строения в органической химии, Доклад комиссии ОХН АН СССР, Изд. АН СССР, 1954.
- 83a. В. Хюккель, Химическая связь, ИЛ, 1960.
84. В. Гайтлер, Квантовая теория и гомеопольная химическая связь, ГНТИУ, 1934; М. Борн, Химическая связь и квантовая механика, ГНТИУ, 1932.
85. C. Coulson, Valence, 1952.

86. Г. Эйринг, Д. Уолтер, Д. Кимбалл, Квантовая химия, ИЛ, 1948.
87. Г. Гельман, Квантовая химия, ОНТИ, 1937.
- 87a. У. Козман, Введение в квантовую химию, ИЛ, 1960.
88. Л. Паулинг, Природа химической связи, Госхимиздат, 1947.
89. H. Longuet-Higgins, Recent Development in Molecular Orbitals Theory, Adv. Chem. Phys. 7, 239, 1958.
90. Ван-Аркель, де-Бур, Химическая связь с электростатической точки зрения, ОНТИ, 1935.
91. О. Райс, Электронное строение и химическая связь в неорганической химии, ИЛ, 1949.
92. А. Гейдон, Энергия диссоциации и спектры двухатомных молекул, ИЛ, 1949 (există o a doua ediție engleză: A. Gaydon, Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules, 2 ed., 1953).
- 92a. В. Н. Сошников, Абсолютные интенсивности электронных переходов в двухатомных молекулах, УФН 74, 61, 1961.
93. W. Finkelburg, Kontinuierliche Spektren, 1938; Kontinuierliche Spektren, Handb. d. Phys., Band 28, 79, 1957.
94. Р. Пирс, А. Гейдон, Отождествление молекулярных спектров, ИЛ, 1949 (există o a doua ediție engleză: R. Pearse, A. Gaydon, Identification of Molecular Spectra, 1950).
95. А. Гейдон, Спектроскопия пламен, ИЛ, 1959.
96. H. Sponer, E. Teller, Electronic Spectra of Polyatomic Molecules, Rev. Mod. Phys. 13, 76, 1941.
97. А. Гиллем, Е. Штерн, Электронные спектры поглощения органических соединений, ИЛ, 1957.
98. T. Förster, Fluoreszenz organischer Verbindungen, 1951.
99. А. Н. Теренин, Фотохимия красителей и родственных органических соединений, изд. АН СССР, 1947.
- 99a. C. Sandorphy, Les spectres électroniques en chimie théorique, ИЛ, 1960.
100. С. Рид, Возбужденные электронные состояния в химии и биологии, ИЛ, 1960.
101. Д. Инграм, Парамагнитный резонанс и его применения к изучению свободных радикалов, ИЛ, 1961.
102. В. Д. Левшин, Фотолюминесценция жидких и твердых веществ, Гостехиздат, 1951.
103. П. Прингсгейм, Флуоресценция и фосфоресценция, ИЛ, 1951.
104. G. Garlick, Luminescence, Handb. d. Phys., Band 26, I, 1958.
105. В. Пайсер, Ф. Вильямс, Электролюминесценция, УФН 70, 621, 1960.
106. Б. И. Степанов, Люминесценция сложных молекул, изд. АН БССР, 1956.
107. Б. И. Степанов, Закон Вавилова, УФН 58, 3, 1956.
108. П. П. Теофилов, Поляризованная люминесценция, УФН 36, 417, 1948; Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов, Физматгиз, 1959.
109. В. Н. Кондратьев, М. А. Ельяшевич, Элементарные процессы обмена энергией в газах, ГТТИ, 1933.
110. И. Н. Годнев, Вычисление термодинамических функций по молекулярным данным, Гостехиздат, 1956.

## d) Spectroscopie aplicată

111. С. Л. Мандельштам, Введение в спектральный анализ, Гостехиздат, 1946.
112. В. К. Прокофьев, Фотографические методы спектрального анализа, ч. 1 и 2, Гостехиздат, 1951.
113. В. М. Чулановский, Введение в молекулярный спектральный анализ, 2-е изд., Гостехиздат, 1951.
114. Применение спектроскопии в химии, под ред. В. Веста, ИЛ, 1959.
- 1026 115. С. Э. Фриш, Техника спектроскопии, изд. ЛГУ, 1936.

116. Ф. А. Королев, Спектроскопия высокой разрешающей силы, Гостехиздат, 1953.
117. Н. Г. Ярославский, Методика и аппаратура длинноволновой инфракрасной спектроскопии, УФН 62, 159, 1957.
118. Я. Бобович, В. Пивоваров, Аппаратура и методы исследования спектров комбинационного рассеяния в газах, УФН 60, 689, 1956.
119. Д. Гаррисон, Р. Лорд, Д. Луббутов, Практическая спектроскопия, ИЛ, 1950; Р. Соьер, Экспериментальная спектроскопия, ИЛ, 1953.
120. М. М. Гуревич, О спектральном распределении мощности излучения, УФН 62, 159, 1959 (vezi de asemenea: В. А. Сапожников, УФН 70, 387, 1960).
121. А. Н. Зайдель, В. К. Прокофьев, С. М. Райский, Таблицы спектральных линий, Гостехиздат, 1952.
122. C. Moore, Atomic Energy Levels, Vol. I (H-23V), 1949; Vol. II (24Cr-41Nb), 1952; Vol. III (42Mo-57La, 72Hf-89Ac), 1958.
123. H. Kayser, Tabelle der Schwingungszahlen, 1925.
- 123a. B. Edlén, The Dispersion of Standard Air, J. Opt. Soc. 43, 339, 1953.

## e) Fizică teoretică, astrofizică și alte chestiuni

124. E. Cohen, K. Crowe, J. du Mond, The Fundamental Constants of Physics, 1957 (monografie); E. Cohen, J. du Mond, The Fundamental Constants of Atomic Physics, Handb. d. Phys., Band 35, 1957; E. Cohen, J. du Mond, T. Layton, J. Rollet, Analysis of Variance of the 1952 Data on the Atomic Constants and a New Adjustment, 1955; Rev. Mod. Phys. 27, 363, 1955 (vezi de asemenea: Новые значения мировых постоянных, УФН 65, 727, 1958, și J. du Mond, Ann. of Phys. 7, 365, 1959).
125. А. С. Компанец, Теоретическая физика, Гостехиздат, 1957.
126. Г. Гольдстейн, Классическая механика, Гостехиздат, 1957.
127. Б. В. Булгаков, Колебания, Гостехиздат, 1954.
128. Л. Д. Ландау, Е. М. Лившиц, Теория поля, 3-е изд., Физматгиз, 1960.
129. Э. В. Шпольский, Атомная физика, Гостехиздат т. I, 1951 (4-е изд.); т. 2, 1952 (3-е изд.).
130. Д. И. Блохинцев, Основы квантовой механики, 2-е изд., Гостехиздат, 1949.
131. Л. Д. Ландау, Е. М. Лившиц, Квантовая механика, Гостехиздат, 1948.
132. Л. Шифф, Квантовая механика, ed. 2-a, ИЛ, 1959.
133. F. Hund, Allgemeine Quantenmechanik des Atom und Molekulbaues, Handb. d. Phys., Band 24/I, 561, 1933; Quantenmechanik der Atome, Handb. d. Phys., Band 36, I, 1956.
134. Г. Бете, Е. Солпитер, Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами, Физматгиз, 1960.
135. В. А. Фок, Начала квантовой механики, Клуб, 1932.
136. А. Зоммерфельд, Строение атома и спектры, т. 2, Гостехиздат, 1956.
- 136a. Д. Хартри, Расчет атомных структур, ИЛ, 1960.
- 136b. П. Гомбаш, Проблема многих тел в квантовой механике (теория и методы решения), 2-е изд., ИЛ, 1959.
137. Г. С. Любарский, Теория групп и её применение в физике, Физматгиз, 1958.
138. E. Wigner, Gruppentheorie und ihre Anwendungen auf die Quantenmechanik und Atomspektren, 1931.
139. С. Багаваптам, Т. Венкатарайуду, Теория групп и её применение к физическим проблемам, ИЛ, 1959.
140. В. Гайтлер, Квантовая теория излучения, ИЛ, 1956.
141. М. Роуз, Теория мультиплетов, ИЛ, 1955.
142. В. Паули, Релятивистская теория элементарных частиц, ИЛ, 1947.

143. Л. В. Грошев, И. С. Шапиро, Спектроскопия атомных ядер, Гостехиздат, 1952.
- 143a. Бета- и гамма-спектроскопия, sub red. lui К. Зигбан, Физматгиз, 1959.
144. Г. Месси, Е. Бархот, Электронные и ионные столкновения, ИЛ, 1958.
145. С. В. Вонсовский, Современное учение о магнетизме, Гостехиздат, 1952.
146. Я. Г. Дорфман, Магнитные свойства и строение вещества, Гостехиздат, 1955.
147. J. van Vleck, The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, 1932.
148. А. Шубников, Е. Флинт, Г. Бокий, Основы кристаллографии, Изд. АН СССР, 1940.
149. В. В. Соболев, Перенос лучистой энергии в атмосферах звезд и планет, Гостехиздат, 1956; С. Чандрасекар, Перенос лучистой энергии, ИЛ, 1953; Э. Р. Мустель, Звездные атмосферы, Физматгиз, 1960.
- 149a. Д. А. Франк-Каменецкий, Физические процессы внутри звезд, Физматгиз, 1959.
150. E. Milne, Thermodynamics of Stars, Handb. d. Astrophys., Band 3/I, 1930.
151. В. А. Амбарцумян, Э. Р. Мустель, А. Б. Северный, В. В. Соболев, Теоретическая астрофизика, Гостехиздат, 1952.
152. А. Унзольд, Физика звездных атмосфер, ИЛ, 1949 (există o nouă ediție germană: A. Unsöld, Physik der Sternatmosphären, Zweite Auflage, 1955).
153. И. С. Шкловский, Космическое радиоизлучение, Гостехиздат, 1956.
154. И. С. Шкловский, Солнечная корона, Гостехиздат, 1951.
155. С. Митра, Верхняя атмосфера, ИЛ, 1955.
- 155a. К. Я. Кондратьев, Лучистая энергия Солнца, Гидрометеиздат, 1954; К. Я. Кондратьев, О. П. Филипович, Тепловой режим верхних слоев атмосферы, Гидрометеиздат, 1960.

## 2. LUCRĂRI ORIGINALE

a) lucrări care prezintă dezvoltarea spectroscopiei până la crearea mecanicii cuantice (în ordine cronologică)

156. W. Wollaston, Phil. Trans. Roy. Soc. II, 265, 1802 (descoperirea liniilor întinute în spectrul Soarelui).
157. J. Fraunhofer, Gilberts Ann. 56, 264, 1817 (studiu amănunțit al liniilor întinute din spectrul Soarelui).
158. G. Stokes, Phil. Trans. Roy. Soc. 143, 463, 1852 (deplasarea spectrului de emisie față de spectrul de absorbție).
159. C. Kirchhoff, Monatsber. Akad. d. Wiss., 662, 783, 1859; Pogg. Ann. 109, 148, 275, 1860 (legătura dintre puterea de emisie și cea de absorbție a corpurilor).
160. R. Bunsen, G. Kirchhoff, Pogg. Ann. 110, 160, 1860; 113, 337, 1861 (descoperirea analizei spectrale).
161. J. Balmer, Ann. d. Phys. und Chemie 25, 80, 1885 (regularități în spectrul hidrogenului).
162. H. Deslandres, C. R. 103, 375, 1886 (regularități privind seriile din spectrele de bande).
163. E. Wiedemann, Wied. Ann. 34, 446, 1888; 37, 117, 1889 (definiția luminescenței).
164. R. Rydberg, C. R. 110, 394, 1890; Wied. Ann. 50, 625, 1893; Astrophys. J. 4, 91, 1896 (regularități și serii în spectrele metalelor alcaline).
165. H. Kayser, C. Runge, Wied. Ann. 41, 302, 1890; 43, 385, 1891; 46, 225, 1892; 48, 126, 1893; C. Runge, F. Paschen, Berl. Ber. 139, 1895; Astrophys. J. 3, 4, 1895; Wied. Ann. 67, 641, 1897 (formule de serii).
166. J. Larmor, Phil. Mag. 44, 503, 1897 (precesia orbitelor electronice în câmp magnetic).
167. P. Zeeman, Phil. Mag. 5, 43, 226, 1897 (descoperirea despicării liniilor spectrale în câmp magnetic).
168. E. Pickering, Astrophys. J. 4, 369, 1896; 5, 94, 1897 (seria heliului ionizat).
169. R. Wood, Phil. Mag. 10, 513, 1905 (emisie de rezonanță a vaporilor de sodiu).

170. W. Ritz, Phys. Zs. 9, 521, 1908; Gesammelte Werke, 1911 (regularități și serii în spectrele atomilor, principiul de intercombinație).
171. Д. С. Рождественский, ЖРФХО 42, 87, 1910; Работы по аномальной дисперсии в парах металлов, Изд. АН СССР, 1955 (dispersia anormală în vapori de sodiu și alte metale).
172. Т. П. Кравец, Абсорбция света в растворах окрашенных веществ, Диссертация, изд. Имп. Московского инженерного училища, ч. 2, вып. 6, 1912; Труды по физике, Изд. АН СССР, 1959 (legătura dintre tăria oscilatorului și coeficientul de absorbție în cazul bandelor de absorbție).
173. A. Fowler, Monthly Notices, 73, 1912 (seria heliului ionizat).
174. F. Paschen, E. Back, Ann. d. Phys. 39, 897, 1912; 40, 960, 1913 (despicarea liniilor spectrale în câmpuri magnetice intense).
175. N. Bohr, Phil. Mag. 26, 1, 476, 857, 1913 (teoria atomului și a spectrelor atomice).
176. H. Moseley, Phil. Mag. 26, 1024, 1913; 27, 703, 1914 (regularități în spectre roentgen și interpretarea lor).
177. J. Frank, H. Hertz, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 15, 34, 373, 613, 929, 1914; 16, 12, 457, 512, 1914; 18, 213, 1916 (excitarea atomilor prin șoc electronic).
178. A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. 51, 1, 1916 (orbite eliptice ale electronilor din atom și interpretarea spectrelor atomice).
179. J. Stark, Sitzungsber. Berl. Akad. d. Wiss. 40, 932, 1913; Ann. d. Phys. 43, 965, 983, 1914 (descoperirea despicării liniilor spectrale în câmp electric).
180. K. Schwartzschild, Sitzungsber. Berl. Akad. d. Wiss. 548, 1916 (teoria efectului Stark; interpretarea spectrelor moleculare).
181. P. Epstein, Ann. d. Phys. 50, 489, 1916; Phys. Zs. 17, 148, 1916 (teoria efectului Stark).
182. A. Einstein, Mitt. Phys. Ges. Zürich 18, 1916; Phys. Zs. 18, 121, 1917 (tratarea cuantică a echilibrului dintre radiație și substanță).
183. J. Holtsmark, Phys. Zs. 20, 162, 1919; 25, 73, 1924; P. Debye, Phys. Zs. 20, 160, 1919 (îngirarea prin efect Stark a liniilor spectrale ca urmare a ciocnirilor).
184. Д. С. Рождественский, Спектральный анализ и строение атомов, Труды ГОИ, т. I, вып. 6, 1920 (regularități în spectre atomice).
185. Н. Бор, Три статьи о спектрах и строении атомов, Госиздат, 1923, traducere din l. germană, ediția 1922 (spectrele atomilor; teoria sistemului periodic al elementelor al lui Mendeleev).
186. O. Klein, S. Roseland, Zs. f. Phys. 4, 46, 1921 (ciocniri de speța a doua).
187. G. Cario, J. Frank, Zs. f. Phys. 17, 161, 1922 (fluorescența sensibilizată).
188. A. Kratzer, Ann. d. Phys. 67, 127, 1923; Zs. f. Phys. 3, 289, 1920; 16, 353, 1923; 23, 198, 1924 (teoria spectrelor moleculare).
189. W. Pauli, Naturwiss. 12, 741, 1924 (momentele nucleare ca o cauză a structurii hiperfine).
190. S. Goudsmit, G. Uhlenbeck, Naturwiss. 13, 953, 1925; Nature 117, 264, 1924 (descoperirea spinului electronului).
191. W. Pauli, Zs. f. Phys. 37, 765, 1925 (principiul de excluziune).
192. H. Russell, F. Saunders, Astrophys. J. 67, 98, 1925 (schema cuplajului normal în cazul spectrelor complicate).
193. J. Frank, Trans. Far. Soc. 21, 536, 1925 (fotodisocierea moleculelor; invarianța distanțelor dintre nuclee și a vitezelor lor în cazul tranzițiilor electronice).
194. А. Н. Теренин, Зс. f. Phys. 37, 26, 1925; 37, 98, 1926 (excitarea optică a vaporilor metalici).
195. V. Raman, Nature, 121, 501, 619, 711, 1928 (descoperirea efectului Raman în lichide).
196. Л. И. Мандельштам, Г. С. Ландсберг, ЖРФХО 60, 335, 1923; Naturwiss. 16, 557, 1928; C. R. 189, 109, 1928 (descoperirea efectului Raman la cristale).
197. Л. Н. Добрецов, А. Н. Теренин, Naturwiss. 16, 656, 1928 (structura hiperfină a liniilor D ale sodiului).

198. A. H. Филиппов, *Zs. f. Phys.* 69, 526, 1931; A. H. Филиппов, В. К. Прокофьев, *Zs. f. Phys.* 69, 526, 1931 (determinarea tărilor oscilațiilor pentru atomii metalelor alcaline prin metoda dispersiei anormale).
199. R. Birge, D. Menzel, *Phys. Rev.* 37, 1669, 1931 (posibilitatea descoperirii izotopului greu al hidrogenului prin metoda spectrală).
200. H. Urey, F. Brickwedde, G. Murphy, *Phys. Rev.* 39, 164, 564, 1932; 40, 1, 1933 (descoperirea izotopului greu al hidrogenului prin metoda spectrală).

b) lucrări teoretice asupra spectrelor atomice și probleme conexe

201. W. Heisenberg, P. Jordan, *Zs. f. Phys.* 37, 263, 1926 (corecții relativiste la ecuația lui Schrödinger).
202. H. Bethe, *Ann. d. Phys.* 3, 133, 1929 (teoria despicării nivelelor atomilor în câmpul rețelei cristaline).
203. J. Neumann, E. Wigner, *Phys. Zs.* 39, 467, 1929 (regula de neintersecție).
204. Л. Ландау, *Zs. f. Phys.* 64, 629, 1930 (diamagnetismul electronilor liberi).
205. H. Kramers, *Proc. Akad. Sci. Amst.* 33, 959, 1930 (dubla degenerare în câmp electric în cazul unui număr impar de electroni).
206. E. Wigner, *Gött. Nachr.* 546, 1932 (legătura dintre dubla degenerare și reversibilitatea timpului în cazul unui număr impar de electroni).
207. D. Hartree, *Proc. Cambr. Phil. Soc.* 24, 189, 1928 (metoda câmpului self-consistent).
208. В. А. Фок, Труды ГОИ, т. 5, вып. 57, 1931; *Zs. f. Phys.* 67, 126, 1930 (metoda câmpului self-consistent cu schimb).
209. J. Slater, *Phys. Rev.* 34, 1293, 1930 (metoda de calcul a atomilor cu mai mulți electroni).
- 209a. L. Pauling, *Proc. Roy. Soc.* 114, 181, 1927 (funcții de undă hidrogenoide).
210. E. Fermi, *Zs. f. Phys.* 59, 680, 1930 (teoria intensităților relative ale dubletelor din spectrele atomilor metalelor alcaline).
211. В. А. Фок, ЖЭТФ, 4, 5, 1934; 5, 891, 1935 (teoria despicării de dubleți în spectrele atomilor metalelor alcaline).
212. В. А. Фок, Изв. АН СССР, seria fiz. 2, 169, 1935 (simetria cvadridimensională pentru atomul de hidrogen).
213. W. Heisenberg, *Zs. f. Phys.* 39, 499, 1927 (calculul aproximativ al atomului de heliu).
214. E. Hülleraas, *Zs. f. Phys.* 48, 469, 1928; 54, 347, 1929; 65, 209, 1930 (calculul exact al atomului de heliu după metoda variațională).
215. S. Goudsmit, *Phys. Rev.* 37, 946, 1928; S. Goudsmit, C. Humphreys, *Phys. Rev.* 37, 960, 1938 (teoria factorilor despicării de dubleți).
216. G. Araki, *Progr. Theor. Phys.* 3, 152, 262, 1948; R. Trees, *Phys. Rev.* 82, 683, 1951 (teoria abaterilor de la regula intervalului).
217. М. И. Петрашень, А. И. Яноух, Вестник ЛГУ, nr. 2, 135, 1955 (teoria îmbunătățită a intensităților relative ale dubletelor în spectrele atomilor metalelor alcaline).
218. G. Racah, *Physica*, 16, 651, 1950 (teoria spectrului Th III).
219. Г. Ф. Друкарев, ЖЭТФ 25, 139, 1953; 37, 287, 1956 (teoria ciocnirilor dintre electroni lenti și atomi).

c) lucrări de spectroscopie atomică și domenii conexe

220. M. Catalan, *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond.* 223, 127, 1922 (multipletele din spectrul manganului).
221. H. Russel, *Phys. Rev.* 29, 781, 1927; R. Gibbs, D. Wilber, H. White, *Phys. Rev.* 29, 790, 1927; G. Shudemann, J. Frankl. Inst. 224, 501, 1937 (termenii pentru configurații formate din electroni echivalenți).
222. H. Beutler, *Zs. f. Phys.* 86, 710, 1933; 87, 29, 1934; H. Beutler, K. Guggenheim, *Zs. f. Phys.* 87, 176, 1934 (excitarea electronilor din pături interioare).

223. C. Humphreys, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 50, 1, 1953 (a șasea serie spectrală a atomului de hidrogen).
224. I. Bowen, *Astrophys. J.* 67, 1, 1928 (identificarea liniilor interzise din spectrele nebulozităților).
225. W. Grotrian, *Naturwiss.* 27, 214, 1939 (identificarea liniilor fierului în spectrul coronei solare).
226. B. Edlén, *Zs. f. Astrophys.* 22, 47, 1942 (identificarea principalelor linii din corona solară).
227. A. King, *Astrophys. J.* 56, 318, 1922 (Studiul spectrelor atomilor excitați într-un cuptor electric de temperaturi înalte).
228. A. King, *Astrophys. J.* 87, 24, 1938 (intensitățile în spectrul fierului).
229. H. Hartmann, *Zs. f. Phys. Chem.* 4, 376, 1955; L. Orgel, *J. Chem. Phys.* 23, 1004, 1919, 1824, 1955 (despicarea nivelelor ionilor elementelor de tranziție în câmpuri cu simetrie cristalină).
230. L. Broer, C. Gorter, J. Hoogschagen, *Physica* 11, 231, 1945 (probabilitățile tranzițiilor pentru ionii din cristale și soluții).
231. H. Russel, *Astrophys. J.* 96, 11, 1942; *J. Opt. Soc.* 40, 550, 1950 (interpretarea spectrului gadoliniului).
232. J. van Vleck, *Phys. Rev.* 74, 1168, 1948 (îngustarea de rezonanță a liniilor spectrale).
233. И. И. Соболевман, Л. А. Вайнштейн, ДАН СССР 90, 757, 1953 (luarea în considerare a neomogenității câmpului în cazul îlgării prin efect Stark a liniilor spectrale).
234. И. И. Соболевман, ДАН СССР 87, 653, 1953; Изв. АН СССР, сер. физ. 17, 554, 1953 (teoria unor efecte de lărgire a liniilor spectrale).
235. В. С. Милианчук, ДАН СССР 59, 671, 1948; 67, 1001, 1949; 68, 41, 1949; Материалы X Всесоюзного совещ. по спектроскопии, т. 2, стр. 5, 1958 (acțiunea unui câmp electric neomogen asupra spectrelor atomice).

d) lucrări privind efectul Zeeman, rezonanța magnetică, structura hiperfină și probleme conexe

236. L. Ornstein, H. Burger, *Zs. f. Phys.* 28, 135, 1924; 29, 241, 1924; R. Kronig, S. Goudsmit, *Naturwiss.* 13, 90, 1925; *Zs. f. Phys.* 37, 885, 1925; H. Hönl, *Zs. f. Phys.* 37, 340, 1925 (intensitățile componentelor în efectul Zeeman).
237. W. Pauli, *Zs. f. Phys.* 16, 155, 1923 (regula sumelor pentru factorii g).
238. A. Shenstone, H. Blair, *Phil. Mag.* 8, 765, 1925; Ф. М. Герасимов, ЖЭТФ 9, 1036, 1939 (analiza unui tablou de despicare parțial rezolvat în efectul Zeeman).
239. П. Л. Капица, П. Г. Стрелков, Э. Я. Лаурман, ЖЭТФ, 8, 276, 1938 (efectul Zeeman în câmpuri extrem de intense).
240. G. Harrison, F. Bitter, *Phys. Rev.* 57, 15, 1940 (efectul Zeeman în câmpuri magnetice foarte intense).
241. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Phys. Zs. d. Sow.* 8, 153, 1935 (teoria rezonanței feromagnetice).
242. В. Г. Лазарев, Л. В. Шубников, *Phys. Zs. d. Sow.* 11, 445, 1937 (descoperirea paramagnetismului nuclear).
243. I. Rabi, L. Zacharias, S. Milman, P. Kusch, *Phys. Rev.* 53, 318, 1938; 55, 526, 1939; I. Rabi, J. Zacharias, S. Milman, J. Kellogg, *Phys. Rev.* 55, 728, 1939; 56, 728, 1939 (rezonanța magnetică în fascicule moleculare).
244. P. Kusch, S. Milman, I. Rabi, *Phys. Rev.* 57, 765, 1940 (rezonanța magnetică în fascicule atomice).
245. Е. К. Завойский, *J. Phys. USSR* 9, 245, 1945; 10, 170, 1946 (descoperirea rezonanței paramagnetice).
246. E. Purcell, H. Torrey, R. Pound, *Phys. Rev.* 69, 37, 1946; F. Bloch, *Phys. Rev.* 69, 127, 1946; 70, 460, 474, 1946 (descoperirea rezonanței magnetice nucleare).
247. C. Townes, *Phys. Rev.* 70, 109, 665, 1946; B. Pleaney, R. Penrose, *Proc. Phys. Soc. Lond.* 60, 83, 1948; R. Carplus, *Phys. Rev.* 73, 1120, 1948; 74, 223, 1948 (efectul de saturare în domeniul radiofrecvențelor).



248. W. Lamb, R. Retherford, S. Triebwasser, E. Dayhoff, *Phys. Rev.* **79**, 549, 1950. Vezi traducerea: *ВФН* **45**, 553, 1951 (p.I); **87**, 222, 1953 (p.II); **85**, 259, 1952 (p.III); **86**, 1014, 1952 (p.IV); **89**, 98, 1953 (p.V); **89**, 106, 1953 (p.VI) (deplasarea nivelului S în cazul atomului de hidrogen).
- 248a. A. Lauzer, *Phys. Rev. Lett.* **4**, 580, 1960 (calculul deplasării nivelului S pentru atomul de hidrogen).
249. W. Lamb, M. Skinner, *Phys. Rev.* **78**, 539, 1950; R. Novick, E. Lipworth, P. Yergin, *Phys. Rev.* **100**, 1153, 1955; E. Lipworth, R. Novick, *Phys. Rev.* **108**, 1434, 1957 (deplasarea nivelului S pentru heliu ionizat).
250. G. Series, H. Kuhn, *Proc. Roy. Soc.* **202**, 127, 1956; **208**, 277, 1951 (determinări optice ale structurii fine pentru atomul de hidrogen).
251. G. Herzberg, *Zs. f. Phys.* **146**, 269, 1956 (determinări optice ale structurii fine la He II).
252. G. Herzberg, *Proc. Roy. Soc.* **234**, 516, 1956 (deplasarea nivelului fundamental S pentru deuteriu).
253. G. Herzberg, *Proc. Roy. Soc.* **248**, 309, 1958 (deplasarea nivelului fundamental S pentru heliu).
254. S. Koenig, A. Prodell, P. Kusch, *Phys. Rev.* **83**, 687, 1951; **88**, 191, 1952 (măsurarea anomaliei momentului magnetic al electronului).
- 254a. W. Nierenberg, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **45**, 429, 1959 (determinarea în fascicule atomice a stărilor fundamentale ale atomilor radioactivi).
- 254b. C. Sommerfeld, *Phys. Rev.* **107**, 328, 1957 (calculul anomaliei momentului magnetic al electronului).
255. L. Brossel, A. Kastler, *C. R.* **229**, 1213, 1949; L. Brossel, R. Sagalin, F. Bitter, *Phys. Rev.* **79**, 225, 1950 (metoda dublei rezonanțe).
256. H. F. Басов, А. М. Прохоров, *ЖЭТФ*, **27**, 431, 1957; *ВФН* **57**, 485, 1955 (generatorul molecular).
257. J. Gordon, H. Zeiger, C. Townes, *Phys. Rev.* **95**, 285, 1954; **99**, 1264, 1955 (generatorul molecular).
258. N. Bloembergen, *Phys. Rev.* **104**, 324, 1956; J. Weber, *Rev. Mod. Phys.* **31**, 681, 1959 (amplificarea paramagnetică în domeniul microundelor).
- 258a. T. Maiman, *Phys. Rev. Lett.* **4**, 564, 1960; *Nature* **187**, 493, 1960; *Electr.* **33**, 43, 1960; vezi de asemenea J. Д. Хазов, *Опт. мех. пром.*, **1**, 48, 1961.
259. F. Dyson, *Phys. Rev.* **98**, 349, 1955 (absorbția electronică de rezonanță de spin în metale).
260. Я. Г. Дорфман, *ДАН СССР*, **81**, 765, 1951 (rezonanța ciclotronică a electronilor de conductibilitate).
261. G. Dresselhaus, A. Kip, C. Kittel, *Phys. Rev.* **98**, 368, 1955 (rezonanța ciclotronică pentru semiconductori).
262. H. Buckmaster, H. Scovil, *Can. J. of Phys.* **34**, 711, 1956 (instalație de mare sensibilitate pentru studiul rezonanței paramagnetice).
263. Ф. И. Скринов, *ДАН СССР* **121**, 998, 1958 (rezonanța nucleară în câmpul magnetic al Pământului).
- 263a. S. Wilking, *Zs. f. Phys.* **157**, 384, 1959 (rezonanța magnetică la frecvențe foarte mici).
264. I. Rabi, N. Ramsey, J. Schwinger, *Rev. Mod. Phys.* **26**, 167, 1954 (sistem de coordonate în rotație pentru rezolvarea problemelor privind rezonanța magnetică).
265. H. Casimir, *On the Interaction between Atomic Nuclei and Electrons*, 1936 (teoria interacțiunii dintre momentele nucleare și păturile electronice).
266. H. Thomas, R. Driscoll, J. Hipple, *Phys. Rev.* **75**, 902, 1949; **78**, 787, 1949; *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **44**, 569, 1950; H. Thomas, *Phys. Rev.* **80**, 901, 1950 (măsurarea momentului magnetic al protonului prin metoda rezonanței magnetice nucleare).
267. J. Hipple, H. Sommer, H. Thomas, *Phys. Rev.* **76**, 1877, 1949; **80**, 487, 1950; **82**, 697, 1951; F. Bloch, C. Jeffries, *Phys. Rev.* **80**, 305, 1940; **87**, 1040, 1951 (măsurarea momentului magnetic al protonului în magnetoni nucleari).

268. J. Gardner, E. Purcell, *Phys. Rev.* **76**, 1262, 1949; J. Gardner, *Phys. Rev.* **83**, 996, 1951; P. Franken, S. Liebes, *Phys. Rev.* **104**, 1197, 1956 (măsurarea momentului magnetic al protonului în magnetoni Bohr).
- 268a. A. Schupp, R. Pidd, H. Crane, *Phys. Rev.* **121**, 1, 1961 (măsurarea anomaliei momentului magnetic în cazul electronului liber).
269. L. Alvarez, F. Bloch, *Phys. Rev.* **57**, 111, 352, 1940 (determinarea momentului magnetic al neutronului prin metoda de rezonanță).
270. P. Bray, R. Barnes, N. Harrik, N. Ramsey, *Phys. Rev.* **87**, 220, 1952; H. Kolsky, T. Phipps, N. Ramsey, H. Silsby, *Phys. Rev.* **87**, 395, 1952 (determinarea momentului magnetic al deuterionului după metoda rezonanței magnetice în fascicule).
271. R. Garwin, D. Hutchinson, S. Penman, J. Shapiro, *Phys. Rev. Lett.* **2**, 213, 1959 (determinarea momentului magnetic al mezonului  $\mu$  prin metoda rezonanței).
272. A. Prodell, P. Kusch, *Phys. Rev.* **79**, 1009, 1950; **83**, 184, 1952; P. Kusch, *Phys. Rev.* **100**, 1188, 1955 (măsurarea structurii hiperfine la atomii de hidrogen după metoda rezonanței magnetice în fascicule atomice).
273. J. Heberle, H. Reich, P. Kusch, *Phys. Rev.* **98**, 1194, 1955 (despicarea hiperfină a nivelului metastabil al atomului de hidrogen).
274. J. Kellogg, I. Rabi, N. Ramsey, J. Zacharias, *Phys. Rev.* **57**, 677, 1940; N. Harrik, R. Barnes, P. Bray, N. Ramsey, *Phys. Rev.* **90**, 260, 1953 (determinarea interacțiunii cvadrupolare și a momentului de cvadripol al deuterionului).
275. C. Schwartz, *Phys. Rev.* **97**, 380, 1955; **105**, 173, 1957 (teoria structurii hiperfine).
276. P. Brix, H. Kopfermann, *Cött. Nachr.* **31**, 1947; *Zs. f. Phys.* **126**, 344, 1949 (explicarea momentelor de cvadripol anormal de mari prin deformarea nucleelor).
277. M. Goppert-Mayer, *Phys. Rev.* **75**, 1959, 1949 (modelul nucleului cu legătură spin-orbită intensă).
278. O. Haxel, H. Jensen, H. Suess, *Phys. Rev.* **75**, 1766, 1949; *Zs. f. Phys.* **128**, 295, 1950 (modelul nucleului cu legătură spin-orbită intensă).
279. A. Bohr, B. Mottelson, *Dan. Mat. Fys. Medd.* **26**, N 16, 1952 (modelul generalizat al nucleului).

## e) Lucrări privind spectrele de rotație și vibrație ale moleculelor

280. M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. d. Phys.* **84**, 457, 1927 (separarea energiei moleculei în electronică, de vibrație și de rotație — rezultat al rezolvării aproximative a problemei de mecanică cuantică).
281. C. Eckart, *Phys. Rev.* **47**, 552, 1935 (separarea mișcării de vibrație de cea de rotație).
282. М. А. Ельяшевич, *Труды ГОИ*, т. 12, вып. 106, 1938 (energia de rotație-vibrație a moleculelor poliatomiche).
283. Г. А. Зайцев, *Оптика и спектроскопия*, **1**, 729, 1956; **4**, 309, 1958 (separarea mișcării de vibrație de cea de rotație în cazul moleculelor cu rotație internă).
284. H. Casimir, *Rotation of a Rigid Body in Quantum Mechanics*, 1931 (teoria nivelelor de energie de rotație la molecule de tip giroscop asimetric).
285. G. King, P. Cross, R. Hainer, *J. Chem. Phys.* **11**, 27, 1943; **17**, 826, 1949 (nivele de energie ale giroscopului asimetric).
286. P. Cross, R. Hainer, G. King, *J. Chem. Phys.* **12**, 210, 1944; G. King, *J. Chem. Phys.* **15**, 280, 1947 (intensitatea liniilor de rotație ale moleculelor de tip giroscop asimetric).
287. Z. Slawsky, D. Dennison, *J. Chem. Phys.* **7**, 509, 522, 1939 (luarea în considerare a întinderii centrifugale).
288. S. Golden, E. Wilson, *J. Chem. Phys.* **16**, 669, 1948 (efectul Stark la o moleculă de tip giroscop asimetric).
289. M. Muzischima, P. Venkateswarlu, *J. Chem. Phys.* **21**, 705, 1953; *Phys. Rev.* **89**, 896, 1953 (posibilitatea observării spectrelor de rotație la molecule nedipolare).
290. B. Stoicheff, *Can. J. Phys.* **32**, 330, 339, 1954; **33**, 81, 1955; A. Langeth, B. Stoicheff, *Can. J. Phys.* **34**, 350, 1956; J. Callomen, B. Stoicheff, *Can. J. Phys.* **35**, 373, 1957; K. Suryanarayana Rao, B. Stoicheff, R. Turner, *Can. J. Phys.* **38**, 1516, 1960 (spectre Raman de rotație pură).

291. H. Randall, D. Dennison, N. Ginsburg, P. Weber, *Phys. Rev.* **52**, 160, 1937; H. Fuson, H. Randall, D. Dennison, *Phys. Rev.* **56**, 982, 1939; T. Mc. Cabbin, W. Sinton, *J. Opt. Soc. Am.* **42**, 113, 1952; L. Genzel, W. Eckhardt, *Zs. f. Phys.* **139**, 578, 592, 1954; L. Genzel, *Zs. f. Phys.* **144**, 311, 1956 (spectre de absorpție de rotație pură la apă, în domeniul infraroșului depărtat).
292. D. Dennison, *Proc. Roy. Soc.* **175**, 483, 1927 (teoria orto- și para-hidrogenului).
293. K. Bonhoefer, P. Harteck, *Zs. f. Phys. Chem.* **4**, 113, 1929 (experiență privind modificările hidrogenului la temperaturi joase).
294. P. Morse, *Phys. Rev.* **34**, 57, 1929 (formula pentru curba energiei potențiale la molecule biatomice).
295. G. Pöschl, E. Teller, *Zs. f. Phys.* **83**, 143, 1933 (proprietățile curbelor de energie potențială).
296. R. Rydberg, *Zs. f. Phys.* **73**, 376, 1932; **80**, 564, 1933; O. Klein, *Zs. f. Phys.* **76**, 226, 1932 (metode de construire a curbelor de energie potențială pe baza datelor experimentale).
297. M. A. Ельяшевич, А. Р. Кричагина, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **4**, 69, 1940 (construirea curbelor de energie potențială după metoda Rydberg-Klein).
298. Yatendra Pol Verschi, *Rev. Mod. Phys.* **29**, 664, 1957 (comparare între diversele curbe de energie potențială pentru molecule biatomice).
299. В. А. Фок, Таблица функций Эйри, 1946 (tabele utilizabile pentru construirea funcțiilor de vibrație pentru stări continue).
300. В. П. Грибовский, П. А. Апанасевич, Б. И. Степанов, Труды Ин-та физ. и матем. АН БССР, вып. 3, 131, 1959 (concordanța între rezultatele teoriei clasice cu cele ale teoriei cuantice pentru oscilatorul armonic).
301. N. Bjerrum, *Nernstfestschrift*, **60**, 1912 (bande de vibrație-rotatie, sub formă de dubleti, în domeniul infraroșu).
302. C. Cleeton, N. Williams, *Phys. Rev.* **45**, 234, 1934 (absorbția de microunde a moleculei de amoniac, condiționată de despicarea prin inversie).
303. D. Dennison, G. Uhlenbeck, *Phys. Rev.* **41**, 313, 1932 (formula pentru despicarea prin inversie).
304. P. Burkhard, D. Dennison, *Phys. Rev.* **84**, 408, 1951; E. Ivash, D. Dennison, *J. Chem. Phys.* **21**, 1804, 1953; *Phys. Rev.* **97**, 222, 1953 (tranziiții din domeniul microundelor, condiționate de despicarea nivelelor pentru vibrații de torsiune).
305. М. А. Ельяшевич, ДАН СССР **28**, 605, 1940; ЖФХ **14**, 1381, 1940 (metodă generală de construire a ecuațiilor seculare pentru calculul vibrațiilor moleculelor poliatomice).
306. Л. С. Маянц, Труды Физ. ин-та АН СССР **5**, 63, 1950 (teoria frecvențelor caracteristice de vibrație a moleculelor).
307. М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, ЖФХ **17**, 145, 1943 (metoda diagonalizării succesive la rezolvarea ecuațiilor seculare).
308. Н. М. Гонштейн, ДАН СССР **43**, 372, 1944 (metoda iterației la rezolvarea ecuațiilor seculare).
309. Л. С. Маянц, ДАН СССР **48**, 334, 1945; **50**, 121, 1946 (metode perfecționate de iterație pentru rezolvarea ecuațiilor seculare).
310. В. И. Степанов, ЖФХ **15**, 865, 1941 (calculul vibrațiilor moleculelor de metan și etan).
311. M. Hemptinne, G. Mannenback, *Proc. Ind. Acad. Sci.*, **9**, 286, 1939 (metoda maselor spectroscopice pentru luarea aproximativă în considerare a anarmonicității oscilațiilor).
312. М. А. Ковнер, ЖЭТФ **26**, 598, 1954; **26**, 704, 1954; Оптика и спектроскопия **7**, 348, 742, 1956; М. А. Ковнер, А. М. Богомолов, Оптика и спектроскопия **1**, 364, 1956 (calculul vibrațiilor benzenului și a derivaților săi).
313. М. М. Сушинский, Изв. АН СССР, сер. физ. **17**, 608, 1958 (elemente structurale caracteristice în studiul spectrelor de vibrație).
314. Р. И. Подлозченко, М. М. Сушинский, Оптика и спектроскопия **2**, 49, 1957 (calculul vibrațiilor moleculelor cu ajutorul mașinilor electronice de calcul).
315. L. Tisza, *Zs. f. Phys.* **82**, 48, 1933 (reguli de selecție pentru armonice și frecvențe compuse).

316. А. С. Компанеев, ЖЭТФ **10**, 1175, 1940 (simetria armonicelor de vibrație).
  317. E. Fermi, *Zs. f. Phys.* **77**, 250, 1931 (rezonanța în cazul existenței degenerării accidentale a nivelelor de energie de vibrație).
  318. D. Dennison, *Rev. Mod. Phys.* **3**, 280, 1931 (p.I); **72**, 175, 1940 (p.II) (spectrele infraroșii ale celor mai simple molecule poliatomice).
  319. E. Mecke, W. Baumann, K. Freudenberg, *Zs. f. Phys.* **87**, 313, 445, 1933 (interpretarea structurii de vibrație a bandelor de absorpție la molecula de apă).
  320. Г. А. Хачкуров, Труды ГИПХ, вып. 42, 51, 1959; Оптика и спектроскопия **6**, 463, 1959 (calculul îmbunătățit al pozițiilor bandelor de vibrație la molecula de apă).
  321. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Изв. АН СССР, сер. физ. **12**, 548, 1948 (fundamentarea teoretică a formulei lui Placc pentru spectrele Raman de vibrație).
  322. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, ДАН СССР, **43**, 56, 1944 (calculul intensităților în spectrele de vibrație ale haloidmetanilor).
  323. М. В. Волькенштейн, ЖФХ **17**, 62, 1943 (modificări ale intensității efectului Raman în diverse molecule).
  324. S. Ferigle, A. Weber, *Can. J. Phys.* **32**, 799, 1954; R. Malhiot, S. Ferigle, *J. Chem. Phys.* **22**, 717, 1954; D. A. Long, *Proc. Roy. Soc.* **217**, 203, 1953 (teoria intensităților în spectrele de vibrație).
  325. Л. А. Грибов, Оптика и спектроскопия **8**, 769, 1960, **9**, 658, 1960 (teoria intensităților în spectrele de vibrație).
- f) lucrări privind spectrele electronice ale moleculelor, legătura chimică și probleme conexe
326. E. Wigner, E. Witmer, *Zs. f. Phys.* **51**, 859, 1928 (corelarea stărilor atomice cu cele moleculare).
  327. W. Heitler, F. London, *Zs. f. Phys.* **44**, 455, 1927 (teoria aproximativă a legăturii chimice în cazul moleculei de hidrogen).
  328. E. Condon, *Phys. Rev.* **32**, 858, 1928 (fundamentarea în cadrul mecanicii cuantice a invariantei distanțelor și vitezelor nucleelor în cazul tranzițiilor electronice).
  329. F. Hund, *Zs. f. Phys.* **36**, 657, 1926 (diverse cazuri de cuplare a momentelor în molecule biatomice).
  330. E. Hill, J. van Vleck, *Phys. Rev.* **32**, 250, 1928 (treccrea de la cazul a la cazul b).
  331. В. Н. Кондратьев, А. И. Лейпунский, *Trans. Far. Soc.* **25**, 736, 1929 (observarea spectrului continuu condiționat de recombinarea atomilor).
  332. G. Gibson, O. Rice, N. Bayliss, *Phys. Rev.* **44**, 183, 1933 (calculul spectrului continuu în cazul disocierii moleculei de clor).
  333. Г. В. Овечкин, Материалы X Всесоюз. совещ. по спектроскопии, т. I, стр. 365, Изд. Львовск. гос. ун-та, 1957; Уч. зап. ВГУ, вып. 32, 219, 1957; вып. 41, 105, 1958 (studii unei descărcări condensate printr-un capilar).
  334. И. В. Подмошенский, Н. Н. Огурцова, Оптика и спектроскопия **4**, 439, 1958 (studii unei descărcări condensate printr-un orificiu prevăzut în textolit).
  335. R. Kronig, *Zs. f. Phys.* **50**, 347, 1928 (regulile de selecție pentru perturbările din spectrele moleculare).
  336. В. И. Степанов, *J. Phys. USSR* **2**, 81, 89, 197, 205, 317, 381, 1940; **4**, 411, 1941 (perturbări în spectrele moleculelor biatomice).
  337. O. Rice, *Phys. Rev.* **33**, 748, 1929; **35**, 1551, 1930; *J. Chem. Phys.* **1**, 375, 1933 (teoria predisocierii).
  338. В. И. Степанов, ЖЭТФ **15**, 435, 1945 (teoria predisocierii pentru un sistem de nivele discrete).
  339. М. А. Ельяшевич, В. И. Степанов, Труды ГОИ, т. 12, вып. 105, стр. 20, 1937 (diverse cazuri de predisociere).
  340. E. Hultén, *Zs. f. Phys.* **32**, 32, 1925 (predisociere prin rotație în cazul hidrurii de mercur).

341. J. Hendrie, J. Chem. Phys. 22, 1503, 1954 (studiul disocierii termice a moleculelor de azot).
342. F. Jenkins, J. Opt. Soc. 43, 425, 1953 (notații pentru spectrele moleculelor biatomice).
343. R. Mullikan, J. Chem. Phys. 23, 1997, 1955 (notații pentru spectrele moleculelor poliatomice).
344. H. Jahn, E. Teller, Proc. Roy. Soc. 161, 220, 1937 (nestabilitatea stărilor electronice degenerate la molecule poliatomice).
345. H. Jahn, Proc. Roy. Soc. 164, 117, 1938 (luarea în considerare a spinului cu ocazia analizării stabilității stărilor electronice la molecule poliatomice).
346. U. Opik, M. Pryce, Proc. Roy. Soc. 238, 425, 1957; H. Longuet-Higgins, U. Opik, M. Pryce, Proc. Roy. Soc. 224, 1, 1958 (ceretări asupra efectului Jahn-Teller).
347. L. Pauling, J. Am. Chem. Soc. 53, 1367, 1931 (teoria valenței orientale).
348. L. Pauling, J. Schermann, J. Am. Chem. Soc. 59, 1450, 1937 (calculul aproximativ al energiei de legătură pentru atomi vecini).
349. L. Pauling, G. Wheland, J. Chem. Phys. 1, 362, 1933 (calculul aproximativ al energiei de legătură la molecule de benzen).
350. A. Sclar, Rev. Mod. Phys. 14, 232, 1942 (teoria spectrului benzenului și a derivaților săi).
351. J. Platt, J. Chem. Phys. 17, 484, 1949; 18, 1168, 1950 (cálculul aproximativ al sistemelor ciclice).
352. W. Moffit, J. Chem. Phys. 22, 320, 1950, 1954 (perfecționarea metodei de calcul aproximativ al sistemelor ciclice).
353. R. Pariser, R. Parr, J. Chem. Phys. 21, 466, 767, 1953; R. Pariser, J. Chem. Phys. 24, 250, 1956; 25, 112, 1956 (procedee aproximative de calcul al moleculelor după metoda orbitalelor moleculare).
354. H. Longuet-Higgins, J. Chem. Phys. 18, 265, 1950; M. Dewar, H. Longuet-Higgins, Proc. Roy. Soc. 214, 482, 1952; N. Ham, J. Chem. Phys. 29, 355, 1958 (comparație între metoda orbitalelor moleculare și metoda legăturilor de valență).
355. K. Ruedenberg, C. Scherr, J. Chem. Phys. 21, 1565, 1581, 1953 (calculul aproximativ al moleculelor pe baza modelului metalic).
356. K. Ruedenberg, J. Chem. Phys. 22, 1878, 1954; N. Ham, K. Ruedenberg, J. Chem. Phys. 29, 1199, 1958 (analiza metodelor modelului metalic și a metodei orbitalelor moleculare).
357. E. Hückel, Zs. f. Phys. 60, 423, 1930; 70, 240, 1931 (stările electronice ale moleculelor poliatomice).
358. A. Walsh, J. Chem. Soc. 2260, 1953 (p.I-X) (orbitele electronice moleculare, forma celor mai simple molecule poliatomice și spectrele lor).
359. G. Herzberg, E. Teller, Zs. f. Phys. Chem. 27, 410, 1933 (principiul lui Franck și Condon pentru molecule poliatomice).
- 359 a. E. Duschinsky, Acta phys. chim. USSR, 7, 551, 1937 (aplicarea principiului lui Franck și Condon la molecule poliatomice).
360. M. A. Ельяшевич, УФН 71, 156, 1960 (interacțiunea dintre mișcarea electronică și cea de vibrație în molecule complicate).
361. J. Frank, H. Sponer, E. Teller, Zs. f. Phys. Chem. 18, 88, 1932 (predisocieria la molecule poliatomice).
362. M. Wherli, Helv. Phys. Acta 17, 339, 1938; 13, 153, 1940 (spectrele electronice ale moleculelor de clorură, bromură și iodură de mercur).
363. S. Mrosowski, Phys. Rev. 60, 730, 1941; 60, 270, 1942; Rev. Mod. Phys. 14, 216, 1942 (spectrul electronic al ionului de dioxid de carbon).
364. R. Brand, J. Chem. Phys. 19, 377, 1951 (fluorescența moleculei de formaldehidă).
365. Э. В. Шпольский, УФН 71, 215, 1960 (spectrele de emisie ale hidrocarburilor aromatice la temperaturi joase).
366. И. В. Обреимов, А. Ф. Прихотько, Phys. Zs. d. Sow. 7, 203, 1932; 9, 34, 1936; И. В. Обреимов, А. Ф. Прихотько, К. Г. Шабалдас, ЖЭТФ 6, 1082, 1936; И. В. Обреимов, К. Г. Шабалдас, ЖЭТФ 6, 1662, 1936; А. Ф. Прихотько, Оптика и спектроскопия 1, 434, 1957; В. Л. Брауде, А. Ф. Прихотько, Э. И. Рашба, УФН 67, 99, 1959 (spectrele cristalelor moleculare ale combinațiilor organice la temperaturi joase).
367. А. С. Давыдов, Труды Ин-та физ. АН УССР, вып. 1, 1951 (teoria absorbției luminii în cristale moleculare).
368. А. Н. Теренин, Acta phys. chim. USSR 18, 210, 1943; ЖФХ 18, 1, 1944; Изв. АН СССР, серия физ. 9, 305, 1945 (starea metastabilă de tripleți).
369. G. Lewis, M. Kasha, J. Am. Chem. Soc. 66, 2100, 1944; A. Lewis, M. Kalwin, J. Am. Chem. Soc. 67, 1232, 1945 (starea metastabilă de tripleți).
370. С. И. Вавилов, Изв. АН СССР, сер. физ. 9, 277, 1945; Собр. соч., т. II, ст. 20 (definiția luminescenței).
371. П. А. Апанасевич, В. И. Степанов, ДАН СССР 116, 772, 1957; П. А. Апанасевич, Оптика и спектроскопия 5, 97, 1958; Труды Ин-та физ. и матем. АН СССР, вып. 3, 72, 1959 (clasificarea proceselor de difuzie și luminescență).
372. В. В. Антонов-Романовский, Б. И. Степанов, М. В. Фок, А. П. Хапалюк, ДАН СССР 105, 50, 1955 (luminescența negativă).
373. В. И. Степанов, Оптика и спектроскопия 1, 225, 1956; 3, 3, 1957; Основы спектроскопии отрицательных световых потоков, изд. БГУ, 1961 (studiul teoretic general al proceselor negative de radiație).
374. Н. А. Толстой, П. П. Феофилов, УФН 41, 44, 1950 (taumetru pentru măsurarea timpului până la  $10^{-8}$  —  $10^{-7}$  s); М. Д. Галанин, ДАН СССР 40, 925, 1950; М. А. Бонч-Бруевич, УФН 53, 85, 1956 (fluorometru pentru măsurarea timpului până la  $10^{-8}$  —  $10^{-10}$  s).
375. Б. С. Непорент, ЖФХ 24, 1219, 1950 (clasificarea moleculelor complicate).
376. С. И. Вавилов, Phil. Mag. 43, 307, 1922; Собр. соч., т. I, ст. 8 (conturul universal al bandelor).
- 376a. К. К. Ребане, А. П. Пурга, О. И. Сильд, В. В. Хижняков, Труды Ин-та физ. и астрон. АН Эст. ССР, № 14, 31, 48, 1961 (teoria conturilor bandelor moleculelor complicate).
377. Б. С. Непорент, ЖФХ 13, 965, 1939; 21, 4, 1947; ЖЭТФ 21, 172, 1951; Труды ГОИ, т. 25, вып. 150, 1957 (luminescența moleculelor complicate).
378. В. Л. Левшин, Zs. f. Phys. 72, 368, 382, 1931; ЖФХ 2, 641, 1931 (legea simetriei de oglindire).
379. Д. И. Влохинцев, ЖЭТФ 9, 459, 1939; J. of Phys. USSR 7, 117, 1939 (fundamentarea pe baza mecanicii cuantice a legii simetriei de oglindire).
380. В. И. Степанов, ДАН СССР 172, 839, 1957 (relația universală între absorbția și emisia moleculelor complicate).
381. М. Н. Аленцев, А. А. Пахомичева, Изв. АН СССР, сер. физ. 22, 1377, 1958 (verificarea relației universale între absorbție și emisie în spectrele moleculelor).
382. С. И. Вавилов, ЖЭТФ 10, 1363, 1940; Собр. соч., т. II, ст. 8 (diagrame de polarizare).
383. П. П. Феофилов, ДАН СССР 57, 343, 1947 (polarizarea la limită a luminescenței).
384. Л. В. Смирнов, ДАН СССР 82, 237, 1952 (absorbția anizotropă a moleculelor).
385. С. И. Вавилов, Изв. АН СССР, сер. физ. 9, 300, 1945; Собр. соч., т. II, ст. 21 (fotoluminescența soluțiilor).
386. Б. С. Непорент, Н. А. Борисевич, ДАН СССР 94, 447, 1954; Оптика и спектроскопия 1, 143, 536, 1956 (fotoluminescența vaporilor combinațiilor aromatice).
387. F. Perrin, C. R. 180, 581, 1925; 182, 219, 1926; J. de Phys. 7, 390, 1926 (polarizarea fotoluminescenței soluțiilor).

